



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

**IMPLEMENTACE POLYCYKlickÝCH NASYCENÝCH
SYSTÉMŮ DO POKROČILÝCH „SMART“ MOLEKUL
VYUŽITELNÝCH V ORGANICKÉ ELEKTRONICE**

IMPLEMENTATION OF POLYCYCLIC SATURATED SYSTEMS IN ADVANCED SMART MOLECULES USABLE
IN ORGANIC ELECTRONICS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ján Jančík

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jozef Krajčovič, Ph.D.

BRNO 2016



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0980/2015	Akademický rok: 2015/2016
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka):	Ján Jančík	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie pro medicínské aplikace (2808R031)	
Vedoucí práce	Ing. Jozef Krajčovič, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název bakalářské práce:

Implementace polycyklických nasycených systémů do pokročilých „smart“ molekul využitelných v organické elektronice

Zadání bakalářské práce:

Cílem bakalářské práce je vypracování literární rešerše zaměřené na implementaci nasycených polycyklických sloučenin a jejich derivátů do oligomerních a polymerních systémů s aromatickými a heteroaromatickými sloučeninami pro aplikace v organické elektronice

Termín odevzdání bakalářské práce: 20.5.2016

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Ján Jančík
Student(ka)

Ing. Jozef Krajčovič, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2016

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato práce pojednává o implementaci polycyklických nasycených systémů, jakožto objemných a velice stabilních molekul do pokročilých molekul využitelných v organické elektronice. Zabývá se teoretickými aspekty struktury a vlastností polycyklických nasycených systémů, které se na základě dosavadních výzkumů a odstupních příkladů z literatury ukazují velice perspektivní. Na základě získaných poznatků, je v druhé části práce popsána příprava úplně nové dosud nepopsané molekuly obsahující polycyklický nasycený systém vhodné pro organickou elektroniku. V této části jsou popsány také všechny klíčové intermediáty získané cross-kaplingovými reakcemi.

ABSTRACT

This essay deals with implementation of polycyclic saturated systems as bulky and very stable molecules, in advanced systems usable in organic electronics. It deals with theoretical aspects of structure and properties of polycyclic saturated systems, which based on available examples and literature are very perspective. Based on theoretical aspect in the first part of essay, the second part deals with synthesis of new molecule with incorporation of polycyclic saturated system usable in organic electronics. This part deals with all main intermediates synthesized via cross-coupling reactions.

KLÍČOVÁ SLOVA

polycyklické nasycené systémy, diamantoidy, adamantan, organická elektronika, OLED

KEY WORDS

polycyclic saturated systems, diamandoids, adamantine, organic electronics, OLED

JANČÍK, J. *Implementace polycyklických nasycených systémů do pokročilých „smart“ molekul využitelných v organické elektronice*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 56 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jozef Krajčovič, Ph.D.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkování:

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucímu bakalářské práce Ing. Jozefu Krajčovičovi, Ph.D. za cenné rady, vstřícný přístup, podporu a taky spoustu času, který mi při tvorbě práce věnoval. Děkuji také Fakultě chemické za vytvoření pracovních podmínek, bez nichž by nebylo možné práci realizovat.

OBSAH

Cíl práce	7
1. Úvod.....	8
1.1. Polycyklické nasycené uhlovodíky.....	8
2. Teoretická část.....	9
2.1. Adamantan.....	9
2.1.1. Historie adamantanu	9
2.1.2. Vlastnosti adamantanu	9
2.1.3. Syntéza adamantanu	10
2.1.3.1. Syntéza s využitím Meerweinova esteru	10
2.1.3.2. Syntéza s využitím transformací a přesmyků	11
2.1.4. Chemická modifikace adamantanu	12
2.1.4.1. Halogenace.....	13
2.1.4.2. Hydroxylace	13
2.1.4.3. Methylace a reakce tvorby C-C vazeb.....	14
2.1.4.4. Karboxylace	14
2.1.4.5. Aminace, amidace a nitrace	15
2.1.4.6. Fosforylace a fosfinace	15
2.1.4.7. Alkylace a olefinace	17
2.1.4.8. Thiolace	17
2.1.5. Využití adamantanu a jeho derivátů	18
2.1.5.1. Adamantan ve farmacii.....	18
2.1.5.2. Adamantan jako stavební jednotka	18
2.1.5.3. Adamantan v samoorganizovaných tenkých vrstvách	19
2.1.5.4. Využití adamantanu pro fluorescenční sondy.....	20
2.1.6. Adamantan v organické elektronice	21
2.1.7. Hvězdicové deriváty adamantanu	31
2.2. Využití cross-kaplingových reakcí v syntéze derivátu adamantanu	33
3. Experimentální část.....	36
3.1. Chemikálie.....	36
3.2. Přístroje	36
3.3. Příprava derivátu B/3068	36
3.3.1. Purifikace derivátu B/3068.....	37
3.4. Příprava derivátu B/3074	38
3.4.1. Purifikace derivátu B/3074.....	38

3.5. Příprava derivátu B/3078	39
3.6. Příprava derivátu B/3079	40
3.6.1. Purifikace derivátu B/3079.....	40
3.7. Příprava derivátu B/3079 pomocí mikrovlnného reaktoru Anton Paar	41
4. Výsledky a diskuze	42
5. Závěr	45
6. Literatura	46
7. Seznam použitých zkratk.....	50
8. Přílohy	51
8.1. Seznam sloučenin	51
8.2. Spektra	53

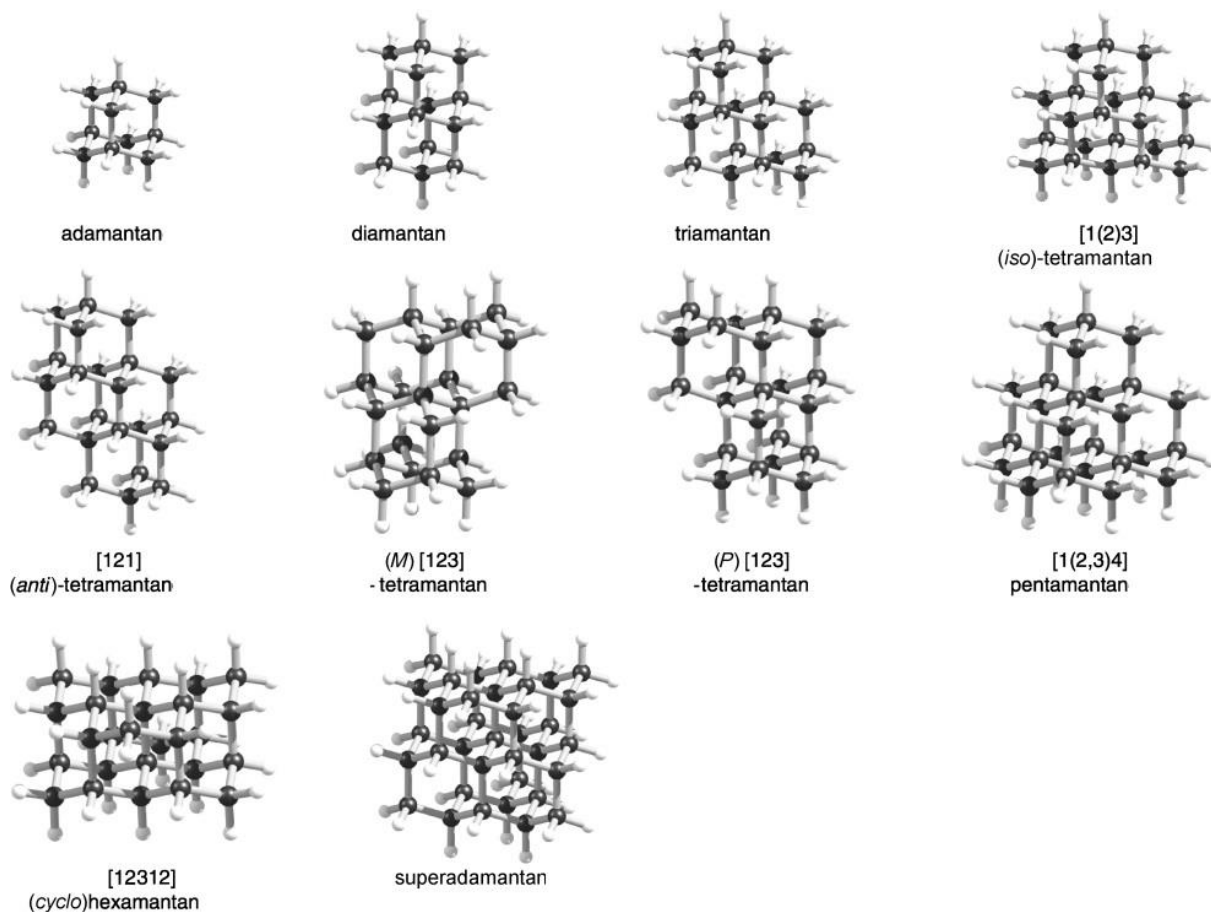
Cíl práce

Cílem bakalářské práce je vypracování literární rešerše zaměřené na implementaci nasycených polycyklických sloučenin a jejích derivátů do oligomerních a polymerních systémů s aromatickými a heteroaromatickými sloučeninami pro aplikace v organické elektronice.

1. Úvod

1.1. Polycyklické nasycené uhlovodíky

Polycyklické uhlovodíky jsou sloučeniny tvořené pouze atomy uhlíku a vodíku uspořádaných v několika propojených kruzích. Dle nasycenosti rozlišujeme polycyklické aromatické a polycyklické alifatické uhlovodíky. Jedná se o nepolární a neutrální molekuly, které lze v přírodě volně najít ve fosilních palivech. Nejznámější skupinou polycyklických alifatických uhlovodíků jsou právě diamantoidy (Obrázek 1). Kombinují v sobě několik velice důležitých vlastností jako je extrémní mechanická pevnost, odolnost vůči některým chemickým reagentům, optická průhlednost, široký zakázaný pás, vysoká odolnost vůči radiaci a v neposlední řadě vysoká tepelná stabilita a vodivost. Krátce po objevení bylo prokázáno, že nemají téměř žádné negativní účinky na živé buňky a že je možná produkce krystalických filmů tvořených nanomolekulami adamantanu. To předurčilo jejich aplikaci v oblasti medicíny a pokročilých materiálů. Nejjednodušší a zatím nejvíce zkoumaný a používaný z řady diamantoidů je adamantan [1].

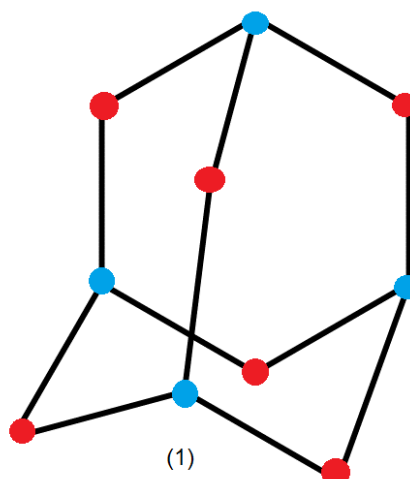


Obrázek 1: Řada diamantoidů [1]

2. Teoretická část

2.1. Adamantan

Adamantan systematickým názvem též tricyklo[3.3.1.1^{3,7}]dekan patří do skupiny polycyklických nasycených uhlovodíků a pozůstává ze tří sloučených cyklohexanových kruhů v židličkové konformaci (Obrázek 2). Představuje nejmenší jednotku řady diamantoidů pozůstávající z deseti sekundárních a terciárních atomů uhlíku v hybridizaci sp^3 [2].



Obrázek 2: Struktura adamantanu – červeně zobrazené sekundární atomy, modře zobrazené terciární atomy

2.1.1. Historie adamantanu

Adamantan byl poprvé identifikován a popsán v roce 1932 ze vzorku hodonínské ropy v České republice, přičemž ropa představuje jediný zdroj adamantanu v přírodě. Profesor Stanislav Landa z Ústavu technologie paliv a svítiv a technologie vody prezentoval izolaci adamantanu na sjezdu průmyslové chemie. Adamantan byl získán frakční destilací ropy ve velmi malém množství, protože jeho obsah v ropě představuje pouze 0,0001-0,03 %, což vedlo mnoho výzkumných týmu ke snaze o vytvoření vhodné syntetické cesty pro jeho přípravu [3], [4].

2.1.2. Vlastnosti adamantanu

Molekula adamantanu se skládá ze tří spojených cyklohexanových cyklů v židličkové konformaci, kdy mohou atomy uhlíku v molekule zaujímat energeticky výhodné polohy. Dlouhou dobu se předpokládalo, že ve struktuře nedochází k pnutí, nicméně výzkumem bylo zjištěno, že pnutí je kolem 1,6 kcal/mol. I tak se jedná o rigidní, velice stabilní a pevný systém. Substitucemi nedochází k výrazným rotacím nebo změnám úhlů. Z těchto důvodů je adamantan hojně využíván jako prostorově objemná skupina pro stabilizaci polymerů a dalších látek [5].

2.1.3. Syntéza adamantanu

2.1.3.1. Syntéza s využitím Meerweinova esteru

První úspěšná příprava adamantanového skeletu vycházela z Meerweinova esteru (2), což je bicyklo[3.3.1]nonan získaný z formaldehydu a esteru kyseliny malonové [5]. Cyklizací tohoto substrátu byl připraven adamantanový skelet, který však obsahoval několik navázaných funkčních skupin (Schéma 1).

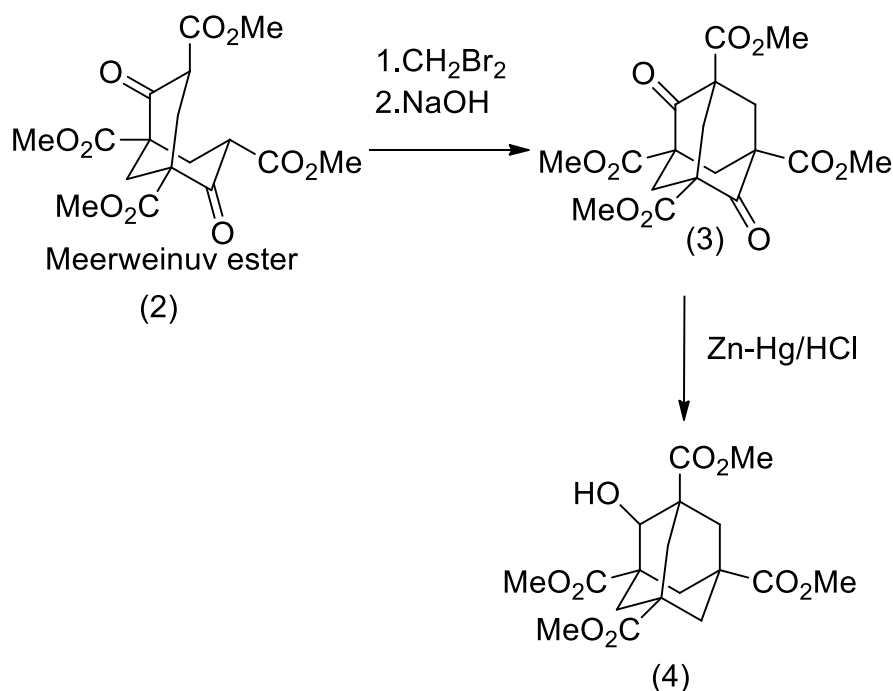


Schéma 1: Příprava adamantanu z Meerweinova esteru [5]

Později byla provedena i syntéza samotného adamantanu bez funkčních skupin, která vycházela z částečně dekarboxylovaného Meerweinova esteru (Schéma 2). Výtěžek reakce však činil jenom 0,3 % a byl identický s adamantanem, který izoloval profesor Landa. Nízký výtěžek reakce a izolovaného adamantanu zapříčinila zejm. nevhodná metoda dekarboxylace. Z tohoto důvodu byla uskutečněna celá řada experimentů ve snaze zlepšit výtěžky dekarboxylace při syntéze adamantanu, ale podařilo se adamantan izolovat pouze ve výtěžku jednotek procent. Danou problematikou optimalizace přípravy adamantanu významnou měrou přispěli autoři Prelog a Seiwerth (Schéma 3) [5]. Syntetické neúspěchy byly důvodem výzkumu jiných metod přípravy [5].

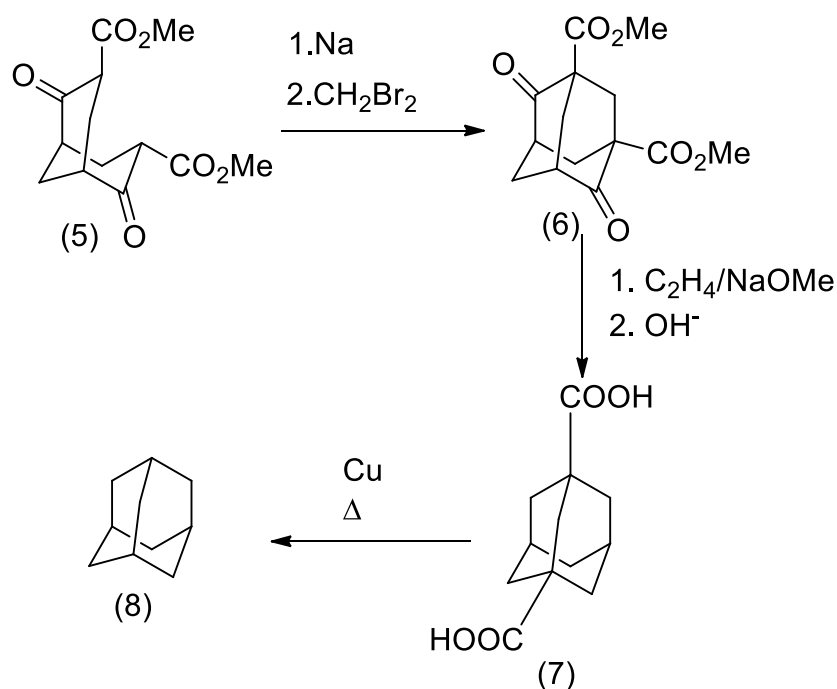


Schéma 2: První úspěšná syntéza nesubstituovaného adamantanu doktorem Bottgerem [5]

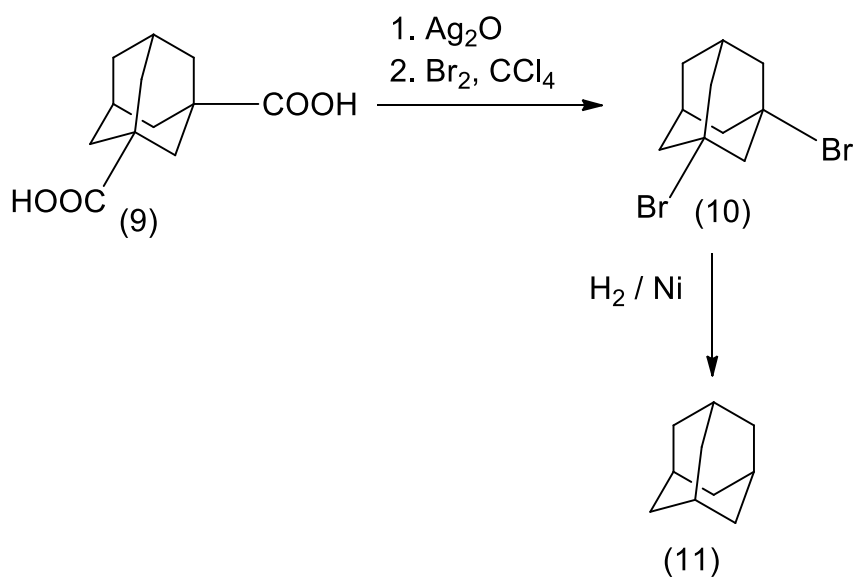


Schéma 3: Syntéza adamantanu dle Preloga a Seiwerttha [5]

2.1.3.2. Syntéza s využitím transformací a přesmyků

Vzhledem k složité a neefektivní syntéze adamantanu a z důvodu značného tlaku z průmyslového sektoru bylo nezbytné neustále objevovat nové a účinnější způsoby přípravy adamantanu aplikovatelné i do technologické praxe. Jako doposud nejvhodnější se ukázaly přesmyky, které vychází z faktu, že ze všech struktur o sumárním vzorci C₁₀H₁₆ je právě adamantan strukturou o nejnižší energii, což dává možnost připravit adamantan vhodným

přesmykem ze všech struktur o daném molekulovém vzorci. Byla vyvinuta metoda přípravy adamantanu hydrogenací dicyklopentadienu. Existuje několik metod přípravy, přičemž neustále probíhá vývoj nových postupů a katalyzátorů za účelem zvýšení výtěžku, minimalizace dopadu na životní prostředí, produkci toxického odpadu a optimalizaci pro průmyslovou výrobu [3].

Průmyslově používaná syntetická cesta přípravy adamantanu využívá Lewisovu kyselinu, chlorid hlinitý. Chlorid hlinitý se při tomto postupu používá v pevné fázi a umožňuje dosáhnout výtěžků produktu v rozmezí 15-20 %. S použitím kokatalyzátoru (např. uhličitán sodný, chlorid sodný, nebo organické molekuly jako alkoholy, ethery, estery a organické kyseliny) je možné dosáhnout výtěžků kolem 50 %. Problémem však nadále zůstává velká produkce dehtu, což značně komplikuje purifikaci produktu, a potřeba velkého množství chloridu hlinitého. Chlorid hlinitý se obtížně recykluje, protože je dispergován v celém systému a je nutné použít alkalický roztok a promývat produkt velkým množstvím vody, což má dopad na životní prostředí [6].

Další metoda přípravy adamantanu využívá modifikovaný katalyzátor chlorid hlinitý upevněný na molekulových sítích, přičemž výtěžek tohoto postupu je přibližně 30 %. Výhoda zmiňované metody spočívá hlavně v tom, že je jednoduché následně oddělit produkt od katalyzátoru a pevného odpadu, což umožňuje opakované použití katalyzátoru a tím snížení negativního dopadu na životní prostředí. Metoda však vyžaduje vyšší tlaky a teploty, což má za následek vznik většího množství vedlejších produktů [6].

Nejlépších výsledků při syntéze adamantanu (až 80% výtěžky) se dosahuje při použití super kyseliny (kyselina dosahující vyšší aciditu než 100% čistá kyselina sírová). Vzhledem k vysoce korozivním vlastnostem a síle kyseliny není možné technologicky převést tuhle metodu do průmyslového měřítko [6].

Nejnovější metoda využívá kyselý iontový roztok katalyzátoru s kokatalyzátorem, který je nemísitelný s produktem, což značně ulehčí purifikaci a recyklaci. Podmínky reakce nejsou tak extrémní, což snižuje množství vedlejších produktů, pomocí poměru složek roztoku je možné regulovat hodnotu pH. Jako kyselý iontový roztok se používá směs chloridu hlinitého a kvartérní amoniové soli. Jako kokatalyzátor je možné využít kyslíkaté organické sloučeniny. Vhodným poměrem všech složek a využitím deionizované vody jako kokatalyzátoru byly dosaženy výtěžky kolem 40 %. Vzhledem k tomu, že se jedná o patent na danou metodu z roku 2015, je zřejmé, že nadále probíhá intenzivní výzkum v oblasti syntézy adamantanu a optimalizace průmyslové výroby, jakožto velice zajímavé molekuly pro různé odvětví průmyslu [6].

2.1.4. Chemická modifikace adamantanu

Od objevení adamantanu se snahy kromě jeho přípravy upíraly i na jeho derivatizaci za účelem jeho implementace do jiných struktur pro zlepšení jejich vlastností. Dle chemické reaktivity jsou nejreaktivnější terciární, následně pak sekundární a nejméně reaktivní jsou primární uhlíky, což znamená, že i u adamantanu bude nejjednodušší derivatizace právě na terciárních uhlících. Značné množství výzkumných aktivit bylo zaměřených právě na aktivaci terciárních uhlíků adamantanu a bylo prokázáno několik substitučních metod jako elektrofilní, radikálová a fotochemická substituce a oxidační reakce. Díky zastoupení sekundárních i terciárních atomů uhlíku je možné vysoce selektivně substituovat adamantanový

skelet právě na přemostění na terciárních uhlících. Nejčastější substituenty jsou halogenidy, hydroxyly, aminy, amidy karboxyly a thioily [1].

2.1.4.1. Halogenace

Halogenované deriváty adamantanu se hojně využívají pro Friedel-Craftsovy reakce, z toho důvodu metody halogenace přinesly velký posun v přípravě dalších derivátů adamantanu. Substitucí terciárních atomů uhlíku byly připraveny všechny typy halogenderivátu adamantanu. Přímá bromace nebo dibromace za použití bromu v přítomnosti anebo bez přítomnosti Lewisovy kyseliny vede ke vzniku 1-bromadamantanu a 1,3-dibromadamantanu [4].

Adamantany velice ochotně reagují s bromem radikálovou reakcí za přítomnosti Lewisovy kyseliny. Volbou vhodných podmínek lze připravit mono až tetra substituované adamantany, všechny substituce proběhnou na přemostění. Patent z roku 1971 [8] pojednává o disubstituovaných bromo-chloro-adamantanech. Halogenované adamantany se používají jako výchozí synthon pro celou řadu syntéz a substitucí k dosažení požadovaných vlastností. Halogeny substituovaný adamantanový skelet umožňuje selektivní substituci na jednom z atomů halogenu. Tento efekt je způsoben rozdílnou reaktivitou atomu halogenu vůči nukleofilním substitučním reakcím [4], [7], [8].

Různě substituované polyhaloadamantany byly připraveny vícestupňovou reakcí za podmínek katalýzy fázového přenosu (PTC). 1-chloradamantan (12) byl nejdříve jodován pomocí jodoformu a následně bromován pomocí CBr_4 , přičemž vznikla racemická směs 1-chloro-3-jodoadamantanu a 1-chloro-3-bromo-5-jodoadamantanu (14). Chlorací 1-fluoradamantanu (15) za pomoci CCl_4 , následnou bromací a nakonec jodací bude získán tetrasubstituovaný 1-brom-3-chlor-5-fluor-7-jodoadamantan (18) (Schéma 4) [4], [7], [8].

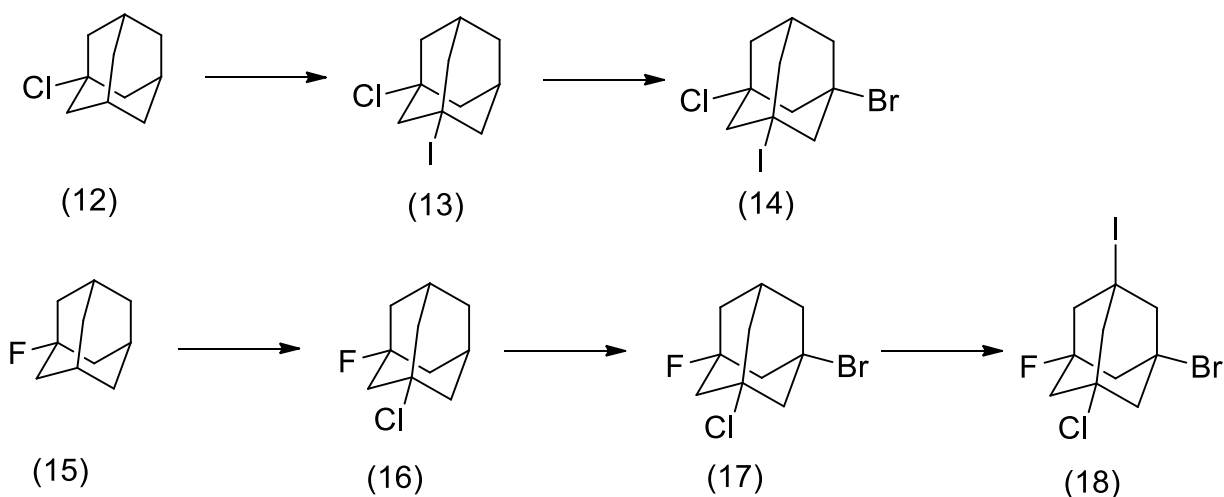


Schéma 4: Mono a polyhalogenace adamantanu [4]

2.1.4.2. Hydroxylace

Hydroxyderiváty lze připravit buď hydrolyzou příslušného halogenderivátu, nebo přímo z adamantanu [4]. Oxidace nasycených uhlovodíků se provádí za vysokých teplot a tlaků, což způsobuje značně nízkou selektivitu reakce a vznik celé řady vedlejších produktů. K dosažení

lepší selektivity reakce byly vyvinuté katalytické systémy jako komplexy železa, manganu, kobaltu, mědi a dalších. Aktuální výzkum v této problematice se zaměřuje na využití dinukleárních komplexů niklu, které dosahují dobré selektivity za mnohem mírnějších reakčních podmínek [9].

2.1.4.3. Methylace a reakce tvorby C-C vazeb

Methylace a kaplingové reakce jsou velice důležité pro přípravu derivátů a vzniku vazby C-C a klíčovou roli sehrávají v přípravě vyšších diamantoidů. Výtěžek hlavního intermediátu kaplingové reakce (Grignardův reagent 1-adamantylmagnesiumbromid) (20), se pohybuje kolem 60 %. Lithný intermediát kaplingových reakcí (1-adamantyllithium) lze připravit s výtěžkem kolem 80 %. Organokovové deriváty jsou velice důležitým intermediátem kaplingových reakcí, kromě výše zmíněných je možné použít i sodné sloučeniny například při Wurtzově reakci (Schéma 5). Důležité je přesně monitorovat reakce, aby nedošlo ke vzniku homokaplovaných produktů [4], [10], [11].

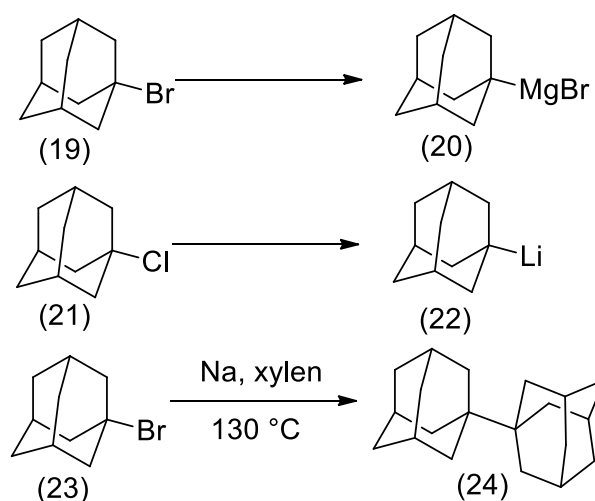


Schéma 5: Tvorba organokovů, lithných solí a kapling adamantanů [4]

2.1.4.4. Karboxylace

Pro přípravu karboxy derivátů adamantanu se využívá Koch-Haafové reakce halogenovaného adamantanu s kyselinou mravenčí a kyselinou sírovou (Schéma 6). U diamantanu a vyšších struktur se spíše využívá hydrolýza nitrilů pro přípravu polykarboxylovaných derivátů [4].

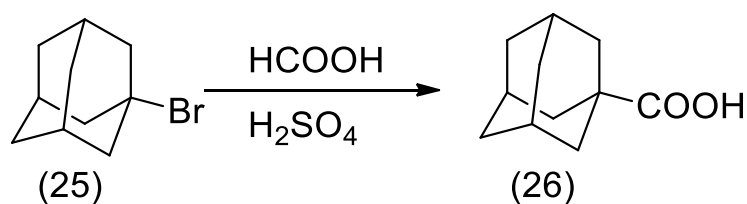


Schéma 6: Karboxylace adamantanu [4]

2.1.4.5. Aminace, amidace a nitrace

Příprava acetamidových a amino derivátů adamantanu měla velký vliv na farmaceutický průmysl, kde našly tyto deriváty bohaté uplatnění. Aminoadamantan lze připravit čtyřkrokovou substitucí bromadamantanu. Stejně jak předešlé čtyři zmíněné deriváty patří i aminoderiváty k nejčastějším modifikacím adamantanu, které je možné následně převést na jiné významné deriváty. Z bromovaných derivátů adamantanu lze Ritterovou reakcí připravit acetamidoadamantan. Nitroderiváty adamantanu lze získat reakcí aminoadamantanu s m-chloroperbenzoovou kyselinou v prostředí dichloethanu [4], [12].

2.1.4.6. Fosforylace a fosfinace

Mezi zajímavé deriváty adamantanu určitě patří i chlorid di(1-adamantyl)fosforový připravený reakcí na schématu (Schéma 7), který lze následně využít jako prekurzor organofosfátů di(1-adamantyl)fosfinu a di(1-adamantyl)chlorofosfinu. Alternativní syntetickou cestou pro přípravu adfamanlyfosfinu je reakce halofosfinu s adamantylmagnesiumbromidem. Reakcí 1-bromadamantanu s vysokým nadbytkem PCl_3 v přítomnosti Lewisovy kyseliny AlBr_3 tvoří 1-adamantylfosfindichlorid [4], [13].

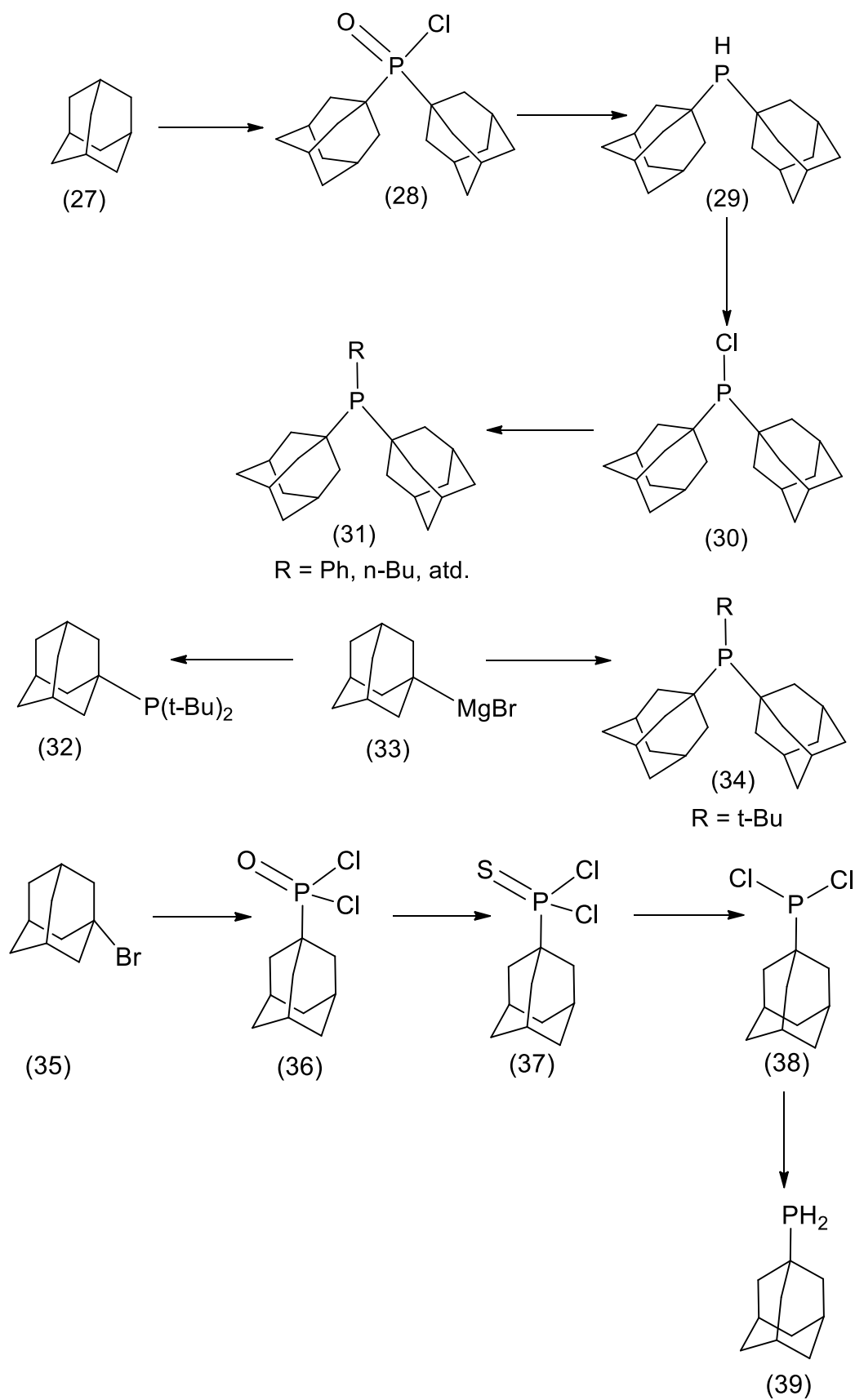


Schéma 7: Deriváty adamantanu obsahující fosfor [4]

2.1.4.7. Alkylace a olefinace

Adamantany substituované alkyly mají široké uplatnění v polymerech, třeba vinylové deriváty adamantánu mají možné uplatnění jako imobilizátory organických molekul v polovodičích. Vinyladamantan lze připravit z adamantyl-1-karbaldehydu Wittigovou reakcí. Další možností přípravy je příprava adamantyloxiranu z adamantyl-1-karbaldehydu a následné otevření kruhu v kyselém prostředí kyseliny bromovodíkové a sírové což vede k tvorbě 1-adamantyl-1,2,-dibromethanu který po debromaci zinkem v DMF poskytne vinyladamantan (47). Další zajímavou sloučeninou je adamaantylbuta-1,3-dien který lze fotochemicky připravit přímo z adamantanu přes meziproducty 1-acetyladamantan a oxetan, u kterého za pomoci p-toluensulfonové kyseliny dojde k dehydrataci a otevření kruhu (Schéma 8) [4], [14].

Alkylované adamantany našly velké uplatnění ve farmaceutickém průmyslu, ku příkladu 3,5-dimethyladamantyl-1-amin též komerčně zvaný Memantin je lék potlačující symptomy Alzheimerovy nemoci. Jako výchozí látky jsou v případě alkylovaných derivátů využívány halogenderiváty adamantanu a Grignarovy reagenty alkylů přičemž výtěžky činí kolem 80 % [4].

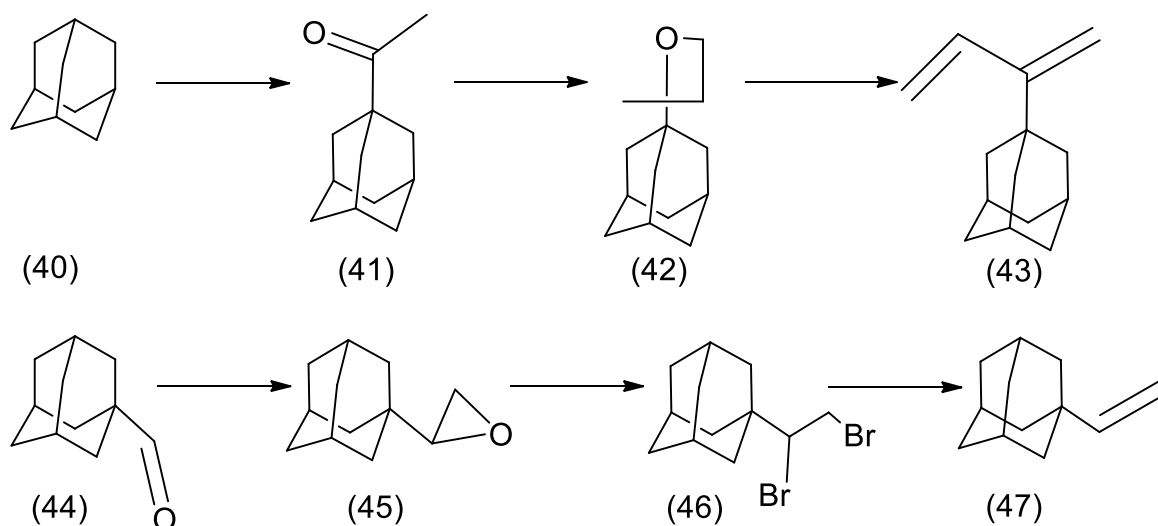


Schéma 8: Příprava nenasycených derivátů adamantanu [4]

2.1.4.8. Thiolace

Inkorporace thiolové funkční skupiny do adamantanů a diamantoidů je důležitá pro jejich ukotvení na kovovou vrstvu při tvorbě samoorganizovaných vrstev, které se využívají v molekulární elektronice. Příprava spočívá v reakci alkoholového derivátu adamantanu (48) s thiomocovinou v prostředí kyseliny bromovodíkové a kyseliny octové (Schéma 9) [4], [15].

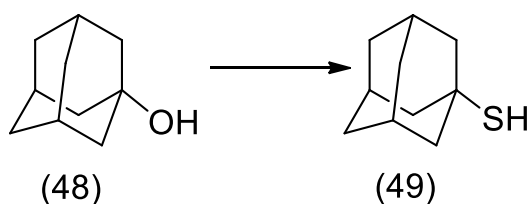


Schéma 9: Tvorba thioderivátů adamantanu [4]

2.1.5. Využití adamantanu a jeho derivátů

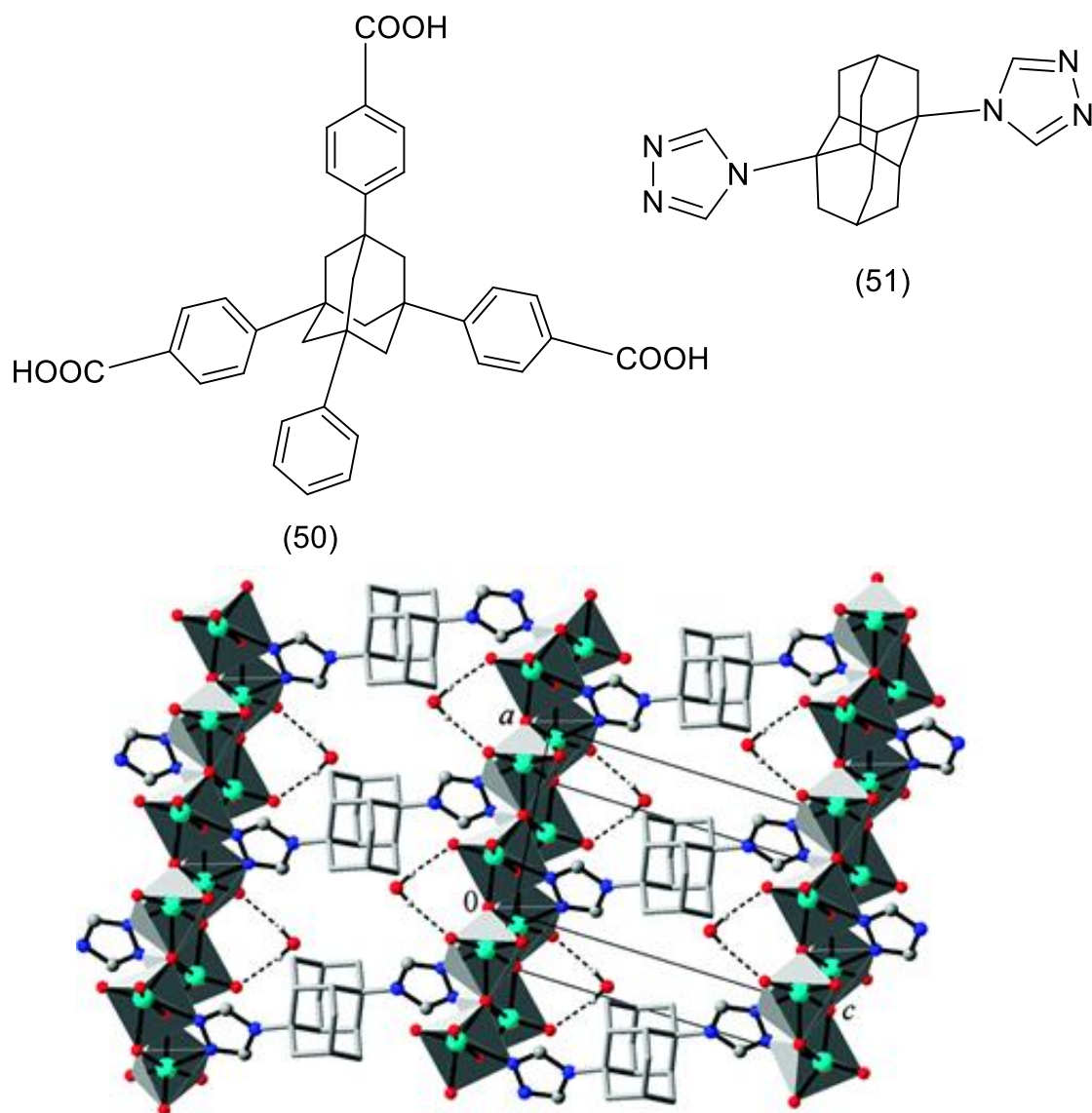
Adamantan a jeho deriváty vykazují unikátní fyzikální i chemické vlastnosti, díky kterým našly uplatnění v širokém spektru aplikací. Adamantan i po letech od svého objevení neztrácí na své atraktivitě a stojí v popředí zájmu průmyslového sektoru.

2.1.5.1. Adamantan ve farmacii

Mezi známé účinky adamantanových derivátů patří antivirotická aktivita proti chřipce A či viru HIV, protibakteriální a protizánětlivé účinky a rovněž jsou s adamantanem spojovány i účinky na centrální nervový systém při léčbě Alzheimerovy nemoci. Podobné nebo i lepší účinky jsou předpokládány i u vyšších diamantoidů, vzhledem k náročnější syntetické přípravě a derivatizaci však zatím nebyly zjištěny a testovány. Zajímavá je i možnost inkorporace adamantanů do struktury DNA. Takhle modifikované nukleotidy můžou být enzymaticky (polymerázou), nebo synteticky zakomponované do řetězce, přičemž nedojde k narušení sekundární struktury dvoušroubovice [4], [16].

2.1.5.2. Adamantan jako stavební jednotka

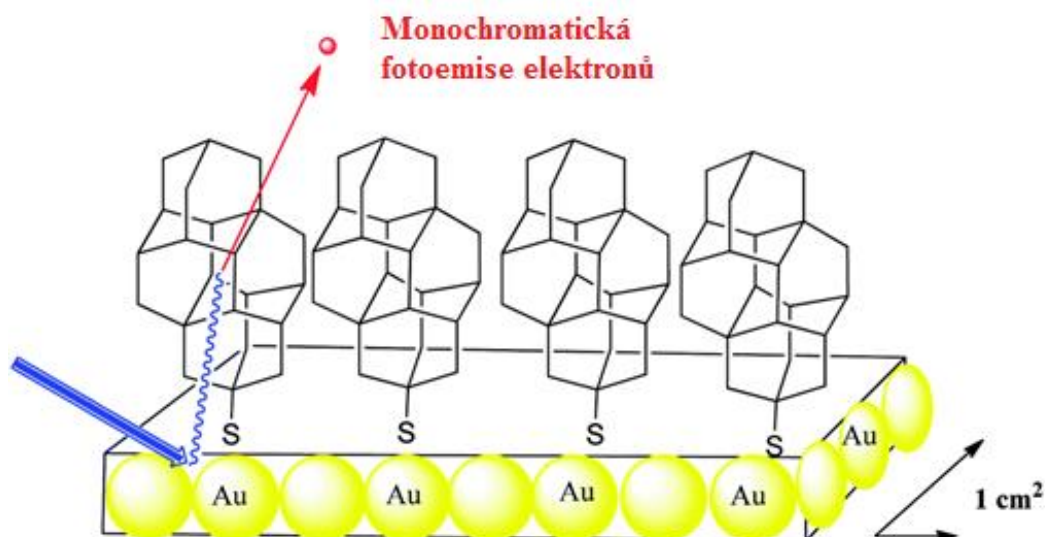
Deriváty adamantanu poskytují vhodné molekuly jako stavební bloky pro kompozici různých materiálů. Pestrá možnost derivatizace, stabilita molekul, geometrická souměrnost a absence π vazeb umožňují tvorbu molekulárních scaffoldů a krystalů využitelných v krystalografii. Na obrázku (Obrázek 3) je znázorněn organizovaný skelet tvořený dvěma molekulami (50 a 51) [4], [17].



Obrázek 3: Organizace skeletů obsahujících adamantan jako stavební jednotku [4]

2.1.5.3. Adamantan v samoorganizovaných tenkých vrstvách

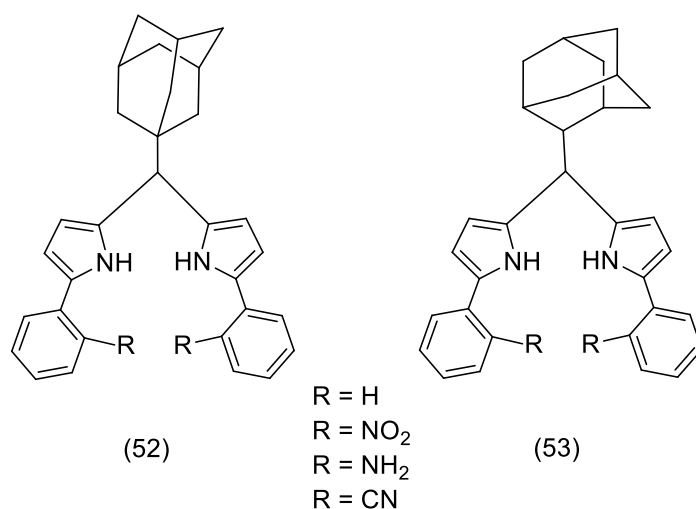
Jak již bylo zmiňováno, je pro upevnění adamantanů a diamantanů na kovovou vrstvu potřeba inkorporovat thiolovou skupinu do molekuly adamantanu. Thioderiváty adamantanu a jeho vyšších analogů upevněné na vrstvě stříbra, nebo zlata v samoorganizované tenké vrstvě vykazují monochromatickou elektronovou fotoemisi. Uplatnění těchto vrstev je možné u elektronových mikroskopů, polem emitujících displejů (FED), nebo elektronové litografii [18].



Obrázek 4: Vzhled tenkých vrstev tvořených thioderiváty diadamantoidů [18]

2.1.5.4. Využití adamantanu pro fluorescenční sondy

V problematice senzoryky je značení molekul a vývoj sond intenzivně zaměřen na výzkum iontové sondy pro vysokou důležitost monitorování přítomnosti aniontů v mnohých oblastech jako třeba v biologii a v technologických procesech. Aktuálně se pro anionty používají sondy obsahující pyrrolové jednotky, které po implementaci polycyklických objemných molekul do systému snižují rotační mobilitu pyrrolových jader, důsledkem čehož dochází k reorganizaci molekuly pro selektivní zachycení aniontu. Konstanty stability takového komplexu jsou potom vyšší ve srovnání se standardy obsahujícími fenol. Vhodnou substitucí benzenových jader v *ortho* pozicích je pak možné vytvořit selektivní sondy pro různé typy molekul (Obrázek 5) [19].

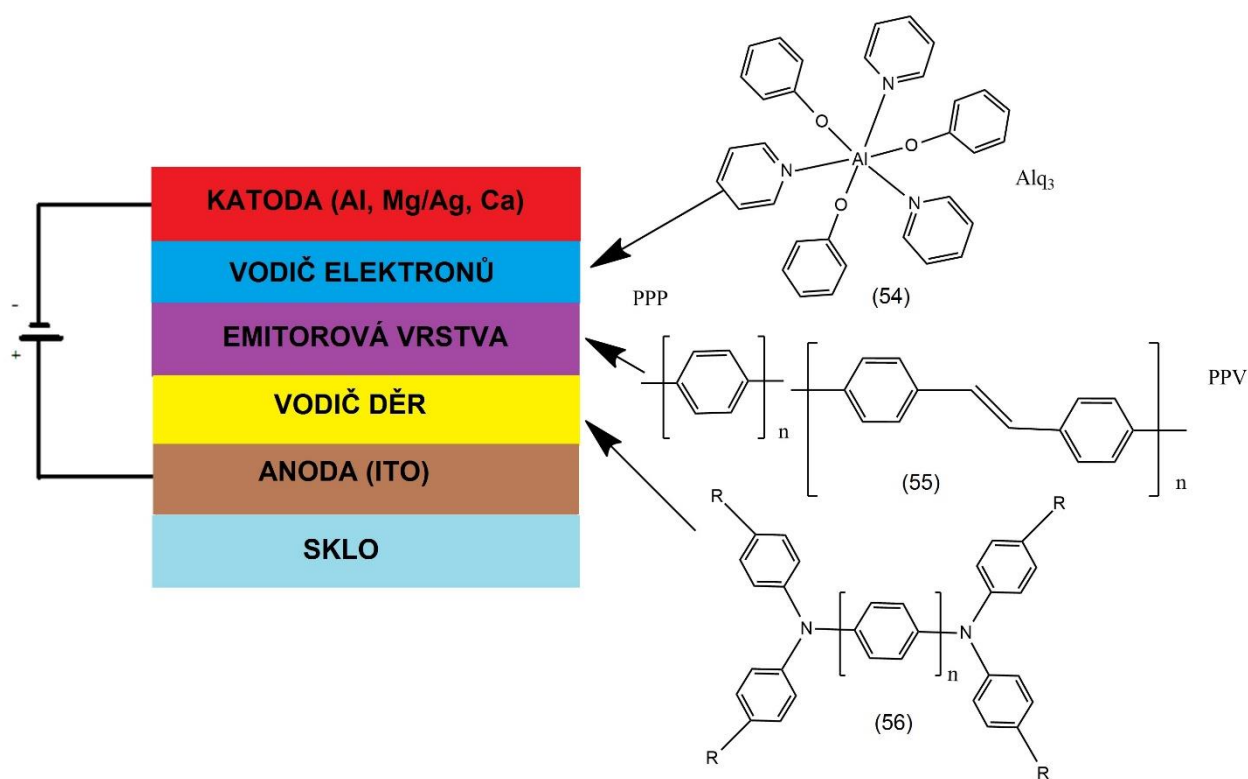


Obrázek 5: Aniontové fluorescenční sondy s různými možnostmi modifikace [19]

2.1.6. Adamantan v organické elektronice

Organická elektronika je postavena na moderních organických materiálech, které využívají vlastnosti organických molekul, jako je např. schopnost interagovat s elektromagnetickým zářením, elektromagnetickým polem nebo elektrickým proudem. Nejčastější a nejznámější produkty z těchto materiálů jsou organické fotovoltaické články, organické tenkovrstvé tranzistory a organické světlo emitující diody (OLED). Využitím vhodných molekul je možná mnohonásobná miniaturizace funkčních součástek a úprava vlastností na molekulární úrovni.

Konstrukce OLED zařízení vyžaduje sofistikovaný přístup a jedná se o přesně navržené multivrstvé systémy. V současné době se pro účely přípravy miniaturních OLED systémů využívají převážně tiskové techniky (Obrázek 6) [20].



Obrázek 6: Příklad uspořádání vícevrstvého OLED systému [20]

OLED pozůstávají z emisní elektroluminiscenční vrstvy na bázi organických látek, která je umístěná mezi dvěma elektrodami (Obrázek 6). Nejznámější látky používané pro OLED v současnosti jsou polyfluoreny, přičemž jejich modifikací pomocí substituentů je možné měnit šířku zakázaného pásu, elektronovou afinitu, přenos náboje, stabilitu nebo i rozpustnost polymeru. OLED si získaly od svého objevení velikou popularitu a pozornost. Velice často jsou polyfluoreny doplněny dalšími kopolymery z důvodu lepší rozpustnosti v běžných organických rozpouštědlech, dále poskytují vysoké kvantové výtěžky fluorescence v pevné fázi. OLED součástky se využívají na konstrukci velkoplošných monitorů, mobilních telefonů nebo také v televizních obrazovkách, přičemž časté je i využití pro světelné zdroje s nízkou spotřebou

elektrického proudu. Proti klasickým displejům nevyžadují OLED podsvícení, což zvyšuje energetickou úsporu, navíc překonávají LED a LCD displeje v hloubce podání černé barvy. Nespornou výhodou OLED zařízení je možnost miniaturizace, výroby mnohem tenčích displejů, což je trendem dnešních zařízení, a zároveň možnost vytvářet vícevrstvé součástky, to u běžných LED a LCD displejů nebylo možné. Unikátní vlastností OLED systémů je možnost implementace do velkoplošných zařízení, protože polymery, které je tvoří, jsou dobře tvarovatelné [20], [21].

V případě fluorenových homopolymerů, které mají velký zakázaný přechod a emitují modré spektrum záření, dochází k problémům při použití jako polymerů pro OLED. Jedná se o malou stabilitu modré barvy, což se projevuje posunem k červené oblasti spektra a vznikem modro zeleného zbarvení a nízkou efektivitou přenosu elektrického proudu. Příčinou těchto vlastností jsou interakce a agregace mezi planárními fluorenovými jednotkami a také ketonové defekty ve fluorenových homopolymerech [13]. Inkorporace adamantanu a jeho derivátů do polymerů jako kopolymery nebo komonomerní jednotky má za následek znatelné zvýšení rigidity a také zvýšení termické stability. Další výhodou je nasycenost adamantanového skeletu, čímž přerušuje π konjugaci a zabraňuje interakcím mezi řetězci [4].

Proto byly při experimentu do řetězců polyfluorenů zakomponované objemné molekuly adamantanu. Přítomnost adamantanových fragmentů zamezí interakcím mezi jednotkami řetězců a tím dojde ke zvýšení barevné stability a efektivitě přenosu elektrického proudu polymerem. Již při zakomponování malého množství 1,3-dibromadamantanu, vykazovaly modré diody vyšší svítivost, lepší efektivitu využití elektrického proudu a také intenzivnější modrou barvu (Schéma 10) [21].

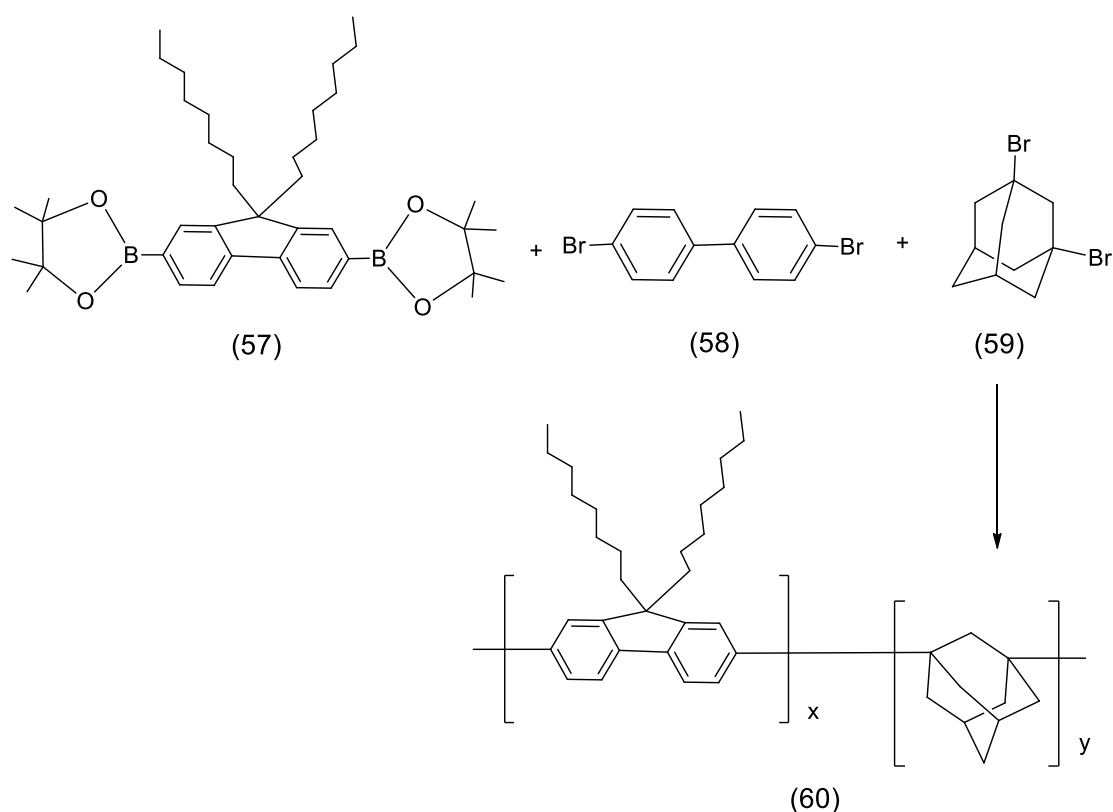


Schéma 10: Příprava fluorenového polymeru [21]

Tabulka 1: Poměr složek x a y v polymerech (Schéma 10) [21]

Označení polymeru	Podíl x (%)	Podíl y (%)
PF8	100	0
P1	95	5
P2	90	10
P3	70	30

Příspěvek přítomnosti adamantanu ve struktuře polymerů se projeví zvýšením teploty skelného přechodu, teploty tání a teploty rozkladu. Pokud se však adamantan inkorporuje do polymerů ve formě bočního řetězce, dochází ještě k výraznějšímu zvýšení těchto parametrů. Například v případě poly(1-adamantylakrylátu) a poly(1-adamantylmetakrylátu) se zvýšila teplota skelného přechodu o 140 °C ve srovnání s methylesterovými deriváty. V případě poly(aryletherů) dochází ke zvýšení teploty skelného přechodu o více než 100 °C, a to i v případě, že byla adamantanem substituována každá třetí fenylová subjednotka [24].

Právě adamantan ve formě bočního řetězce polymeru byl později použit u flouorenů, a to ve formě spiro(adamantan-2,9'-fluorenu). Díky použití rigidní spirofluorenové jednotky vykazují připravené polymery vyšší teploty skelného přechodu a menší tendence krystalizovat oproti bifenylovým polymerům. V důsledku zvýšení planarity molekuly došlo ke snížení ionizačních potenciálů a lepší úrovně π -konjugace mezi aminoskupinami (Schéma 11) [23].

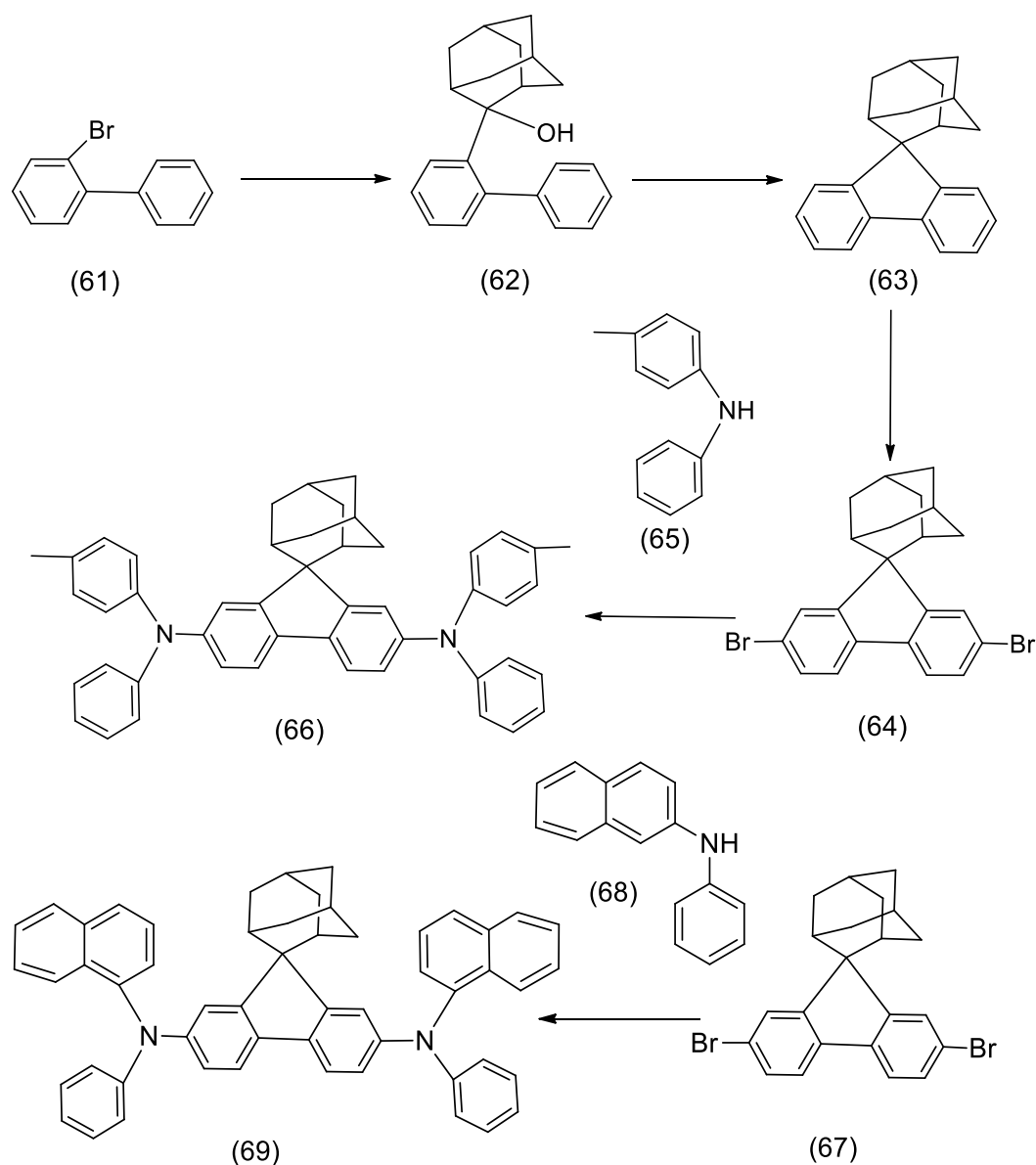
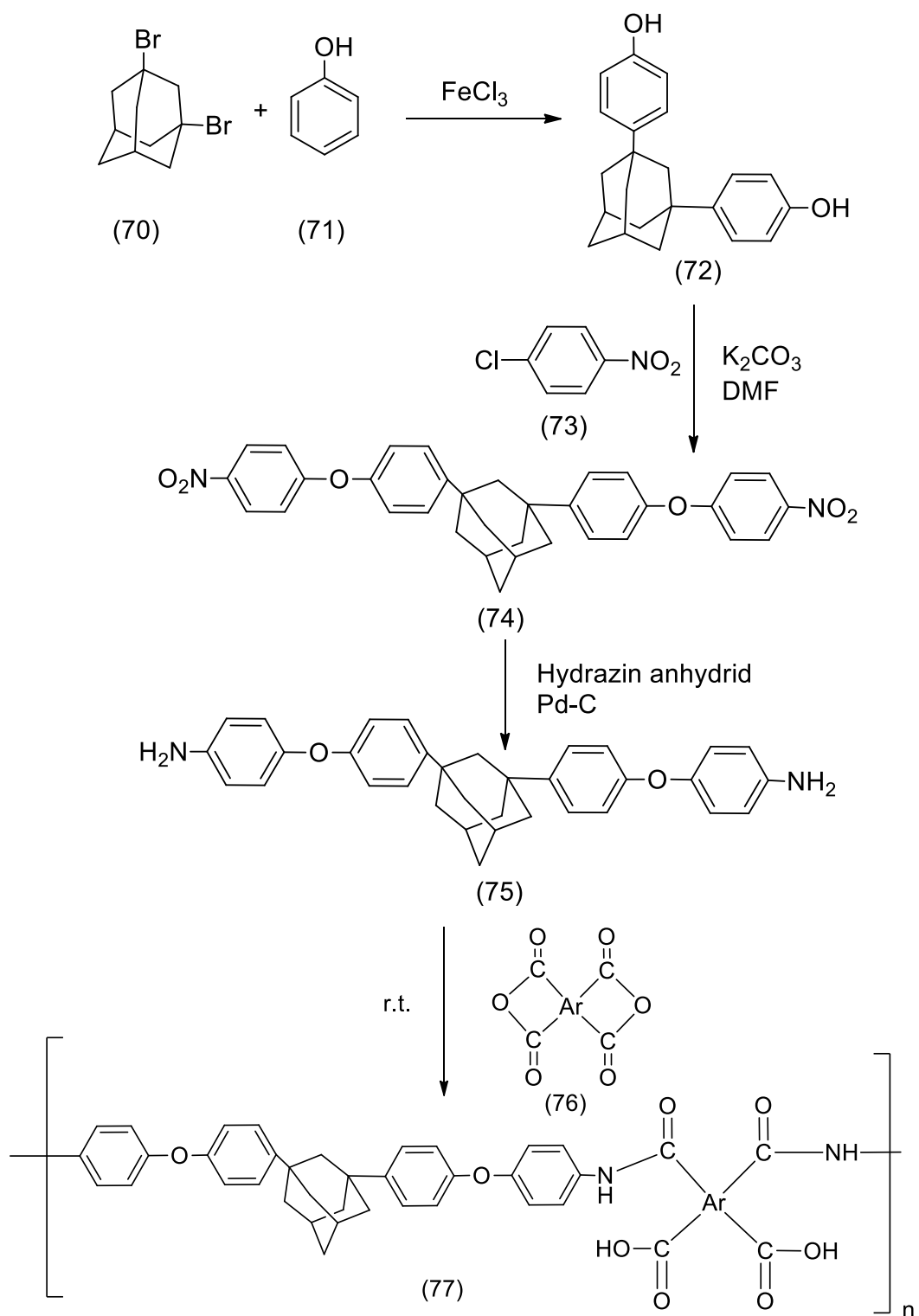


Schéma 11: Příprava spiro(adamantan-2,9'-fluorenu) [23]

Vzhledem k tomu, že se adamantany projeví jako efektivní donory elektronů, to znamená, že se jedná o P-typový materiál, a v kombinaci s vhodnými akceptory elektronů, což je N-typový materiál, je možné dosáhnout elektrických vlastností na molekulární úrovni. Proto je možné tyto materiály použít v diodách, transistorech a jiných zařízeních organické elektroniky. Nejpoužívanějším N-typovým materiálem je v současnosti fullerén, ale může se jednat i o uhlíkové nanotrubice nebo vodivé polymery. Problémem použití fullerenů je tvorba klastrů a mikrokystalů při tvorbě tenkých vrstev, což snižuje jejich efektivitu, proto je potřeba stabilizovat dané molekuly. Adamantan jako vysoce symetrická sloučenina s inertní kóstrou se už dlouho používá pro stabilizaci a zlepšení vlastností polymerů. Dále je významný jejich hydrofobní charakter, který je chrání před oxidačními a eliminačními reakcemi a výrazně zlepšuje rozpustnost fullerenových polymerů v organických rozpouštědlech. Výhodou je také, že v případě organických diod je možné přidáním vhodných substituentů měnit vlnovou délku záření, a tím dosáhnout požadovanou barvu a tvorbu multibarevných diod [25].

Dalším důležitým aspektem látek pro průmyslové zpracování jsou jejich solubilizační vlastnosti a tavitelnost. Problém způsobují silné nevazebné interakce mezi řetězci, rigidita a semikrystalinita polymeru. Řešením problému je inkorporace objemné skupiny adamantanu. Připravené nefluorované polyimidy byly dobře rozpustné v o-chlorfenolu a jejich fluorované analogy byly dobře rozpustné v chloroformu, cyklohexanu a THF. Teploty skelného přechodu se posunuly k hodnotám 330 °C a 343 °C (Schéma 12) [26].



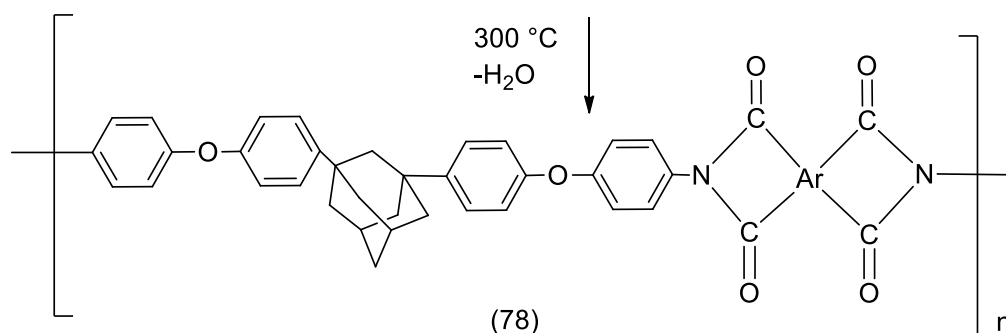
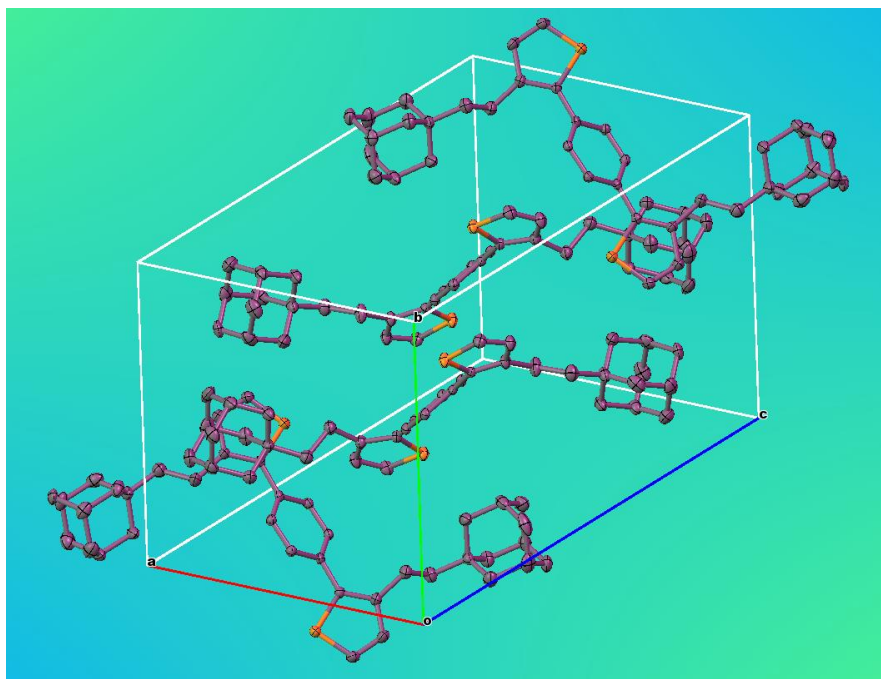


Schéma 12: Příprava monomeru 1,3-bis[4-(4-aminofenoxy)fenyl]adamantanu a jeho následná polymerizace [26]

Podobný problém lze pozorovat i u polyfenylů. Vykazují sice dobrou tepelnou stabilitu a výborné elektrochemické vlastnosti, pro které jsou využívány v elektrooptických zařízeních, ale kvůli nízké rozpustnosti je syntéza značně problematická. Byla nalezena syntetická cesta kaplingovou reakcí za katalýzy niklem. Reakce je však náročná a drahá. Inkorporaci adamantanu do monomeru se připraví 1,3-dichlor-5-(1-adamantyl)benzen, který je dobře rozpustný v chloroformu nebo v THF a může vstupovat dál do polymerizace [27]. Stejně je možné vyřešit daný problém u fenolových polymerů. Konkrétně přípravou 4-(1-adamantyl)fenolového monomeru a jeho následnou polymerizací. Rozpustnost a tepelná stabilita se mnohonásobně zvýšily jako v předešlém případě [28].

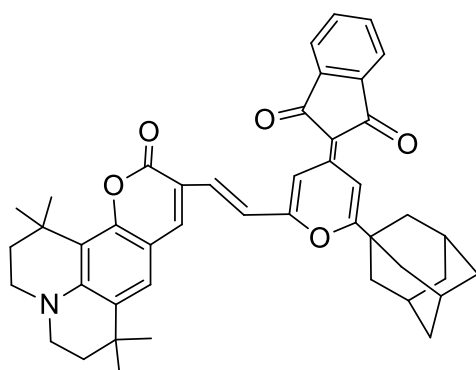
Unikátní vlastnosti adamantanu byly také využity pro přípravu molekuly (3-(2-((3R,5R,7R)-adamantyl)ethyl)-2-(4-(4-(2-((3R,5R,7R)-adamantyl)ethyl)thiofen-2-yl)fenyl)thiofen). Ethyladamantan byl inkorporován jako součást solubilizační vedlejší skupiny navázané na molekule s konjugovaným systémem vazeb vykazující fluorescenci v pevné fázi, čímž je daná architektura molekuly předurčena pro využití v organické fotonice. Na rozdíl od jiných molekul se jedná o malou jednoduše syntetizovatelnou molekulu organického pigmentu s vysokým výtěžkem fluorescence v pevné fázi a vysokou tepelnou stabilitou. Molekula neobsahuje žádné těžké prvky, jak tomu v současnosti bývá zvykem u molekul určených pro organickou elektroniku, takže je šetrná k životnímu prostředí. Kromě aplikace v OLED systémech, se může uplatnit v organických laserech, medicínských diagnostických přístrojích a při usnadnění léčby, nebo jako optická vlákna a pigmentové značení DNA. Modifikace fluorescenčních vlastností základního konjugovaného skeletu para-bis(2-thienyl)fenylenu byla nejdříve prováděna navázáním postranních řetězců v „out“ nebo „in“ poloze. V případě „in“ polohy došlo k výraznému navýšení kvantového výtěžku fluorescence v pevné fázi a to z původních 4 % na 40 %. Jako vedlejší řetězec byla použita dodecylová skupina, ale bod tání molekuly dosahoval hodnoty jen 55 °C. Proto pro možnou aplikaci tohoto slibného materiálu bylo nutné provést další funkcionalizaci struktury a zlepšení tepelné stability. Právě ethyladamantylová skupina upravila vlastnosti dle požadavků. Samoorganizace a skládání molekul díky adamantanovým molekulám se projeví v silnějších mezimolekulových silách a tím i vyšším bodem tání a objemná molekula adamantanu nezapojující se do konjugovaného systému para-bis(2-thienyl)fenylenu zabraňuje stericky mezimolekulárnímu přenosu náboje čímž zabraňuje π - π interakcím mezi molekulami a tím zlepšuje fluorescenční vlastnosti materiálu. Inkorporaci adamantanu do molekuly vzrostl bod tání na 250 °C proti 55 °C v případě dodecylové funkční skupiny, což je na tak malou molekulu vysoká hodnota. Co se

týče kvantového výtěžku fluorescence v pevné fázi, dosáhla jeho hodnota 50 %, což je hodnota srovnatelná s běžně používanými složitými organokovovými komplexy. Je to důsledkem vysokého stupně samoorganizace s prostorovou organizací molekul, jak je zřejmé z rentgenu (Obrázek 7), a to je způsobeno vodíkovými můstky mezi thienylem a adamantylem a molekulovým párováním ethyl-adamantylových skupin [29].

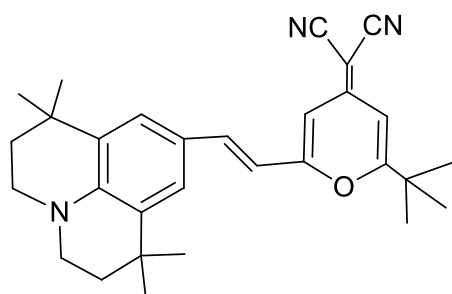


Obrázek 7: XRD ethyl adamantylem substituovaného para-bis(2-thienyl)fenylenu [29]

Kromě modrých OLED, na které se v dnešní době soustřeďuje pozornost, se také adamantan inkorporuje také do jiných spekter diod pro zlepšení a modifikaci vlastností. Červené diody a lasery jsou nejčastěji na bázi pyranu, konkrétně 4-(dikyanomethylen)-2-methyl-6-[p-(dimethylamino)styryl]-4H-pyranu. Diody založené na molekule 4-(dikyanomethylen)-2-methyl-6-[p-(dimethylamino)styryl]-4H-pyranu se potýkají s dramatickou ztrátou účinnosti z důvodu koncentračního samozhášení. Implementace objemných molekul má právě redukovat vznik excimerů a eciplexů, mezi nejefektivnější patří 4-(dikyanomethylen)-2-terc-butyl-6-(1,1,7,7-tetramethyljulolidyl-9enyl)-4H-pyran (80). Do adamantanového ekvi-valentu této molekuly 4-(1,3-indanedion-2yl)-2-(adamant-1-yl)-6-(10-aza-2,3,4,5,6,7-hexahydronaftio[1,8-gh]chromen-10(1H)-on-9-enyl)-4H-pyran (79) byly inkorporované čtyři methylové skupiny a jedna molekula adamantanu pro zvýšení sterických zábran mezi molekulami v emitující vrstvě, a tím zabránění samozhášení a zvýšení efektivity. Přidáním molekul jako pyran-2-onu a 1,3.indanedionu došlo ke zlepšení a prodloužení π -konjugace, a tím i ke zvýšení barevné čistoty emitovaného spektra (Obrázek 8) [30].



(79)



(80)

Obrázek 8: Struktura monomeru pro červené OLED systémy [30]

Kromě zvýšení stability molekul je možné využít adamantan jako molekulu spojující elektronakceptorní molekulu s elektrodonorní molekulou, čímž dochází k jistému přerušení přenosu náboje v molekulách. V tomto případě jsou funkční skupiny navázané na kvartérní atomy uhlíku molekuly adamantanu v sp^3 hybridizaci a molekuly jsou vhodné pro přípravu fosforescenčních OLED panelů (PhOLED). PhOLED diody jsou velice atraktivní, protože jsou schopny získat 100 % jejich teoretického vnitřního kvantového výtěžku díky možnosti využití jak singletové, tak i tripletové excitační stavy. Fosforescenční zářiče však kvůli delší době života excitovaného stavu vykazují koncentrační samozhášení a anihilace tripletových stavů při vysoké hustotě proudu. Proto byly do těchto materiálů inkorporovány komplexy těžkých kovů a fosforu, a proto je vývoj těchto materiálů velice důležitý. Výzkum je zaměřen na diody emitující modré záření se širokým zakázaným pásmem. Jako materiály byly pro tento účel používány křemíkové sloučeniny, adamantany i uhlíkové klastry [31]. Adamantan byl použit jako molekula přerušující π -konjugaci mezi N-fenylkarbazolem a benzonitrilem. Úkolem adamantanu je potlačit intramolekulární přenos náboje, což má za následek vytvoření tripletových excitačních stavů. Mimo to samozřejmě adamantan poskytne molekule vyšší tepelnou stabilitu i při nízké molekulové hmotnosti, která je nevyhnutelná pro vakuovou sublimaci při výrobě součástek. Teplota skelného přechodu dosahovala až 181 °C a teplota tání dosahovala hodnoty 362 °C, což jsou velice žádané vlastnosti pro PhOLED (Schéma 13, Schéma 14) [31], [32]. V případě, že dojde k substituci všech čtyř terciárních uhlíků adamantanu, dosáhne se teploty dekompozice až 500 °C a teploty skelného přechodu 147 °C (Schéma 15) [33].

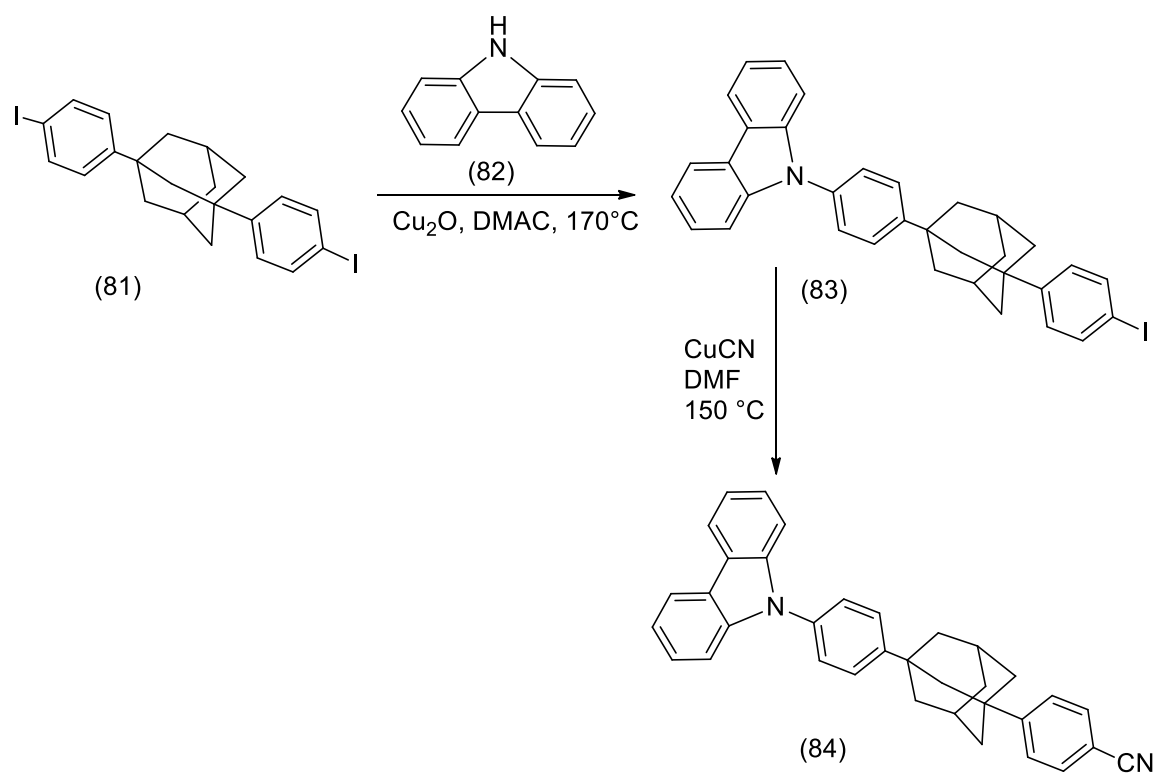


Schéma 13: Příprava monomeru pro PhOLED [33]

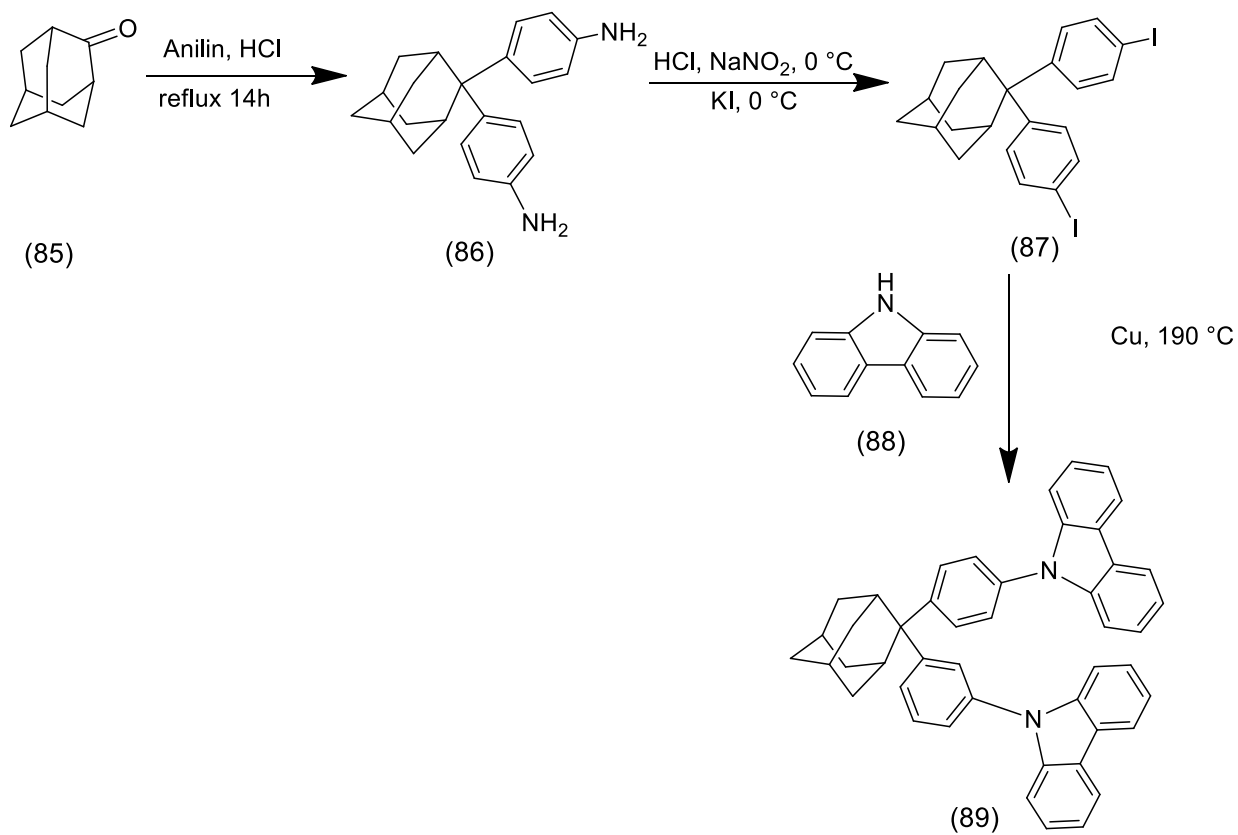


Schéma 14: Příprava spiro monomeru pro PhOLED[33]

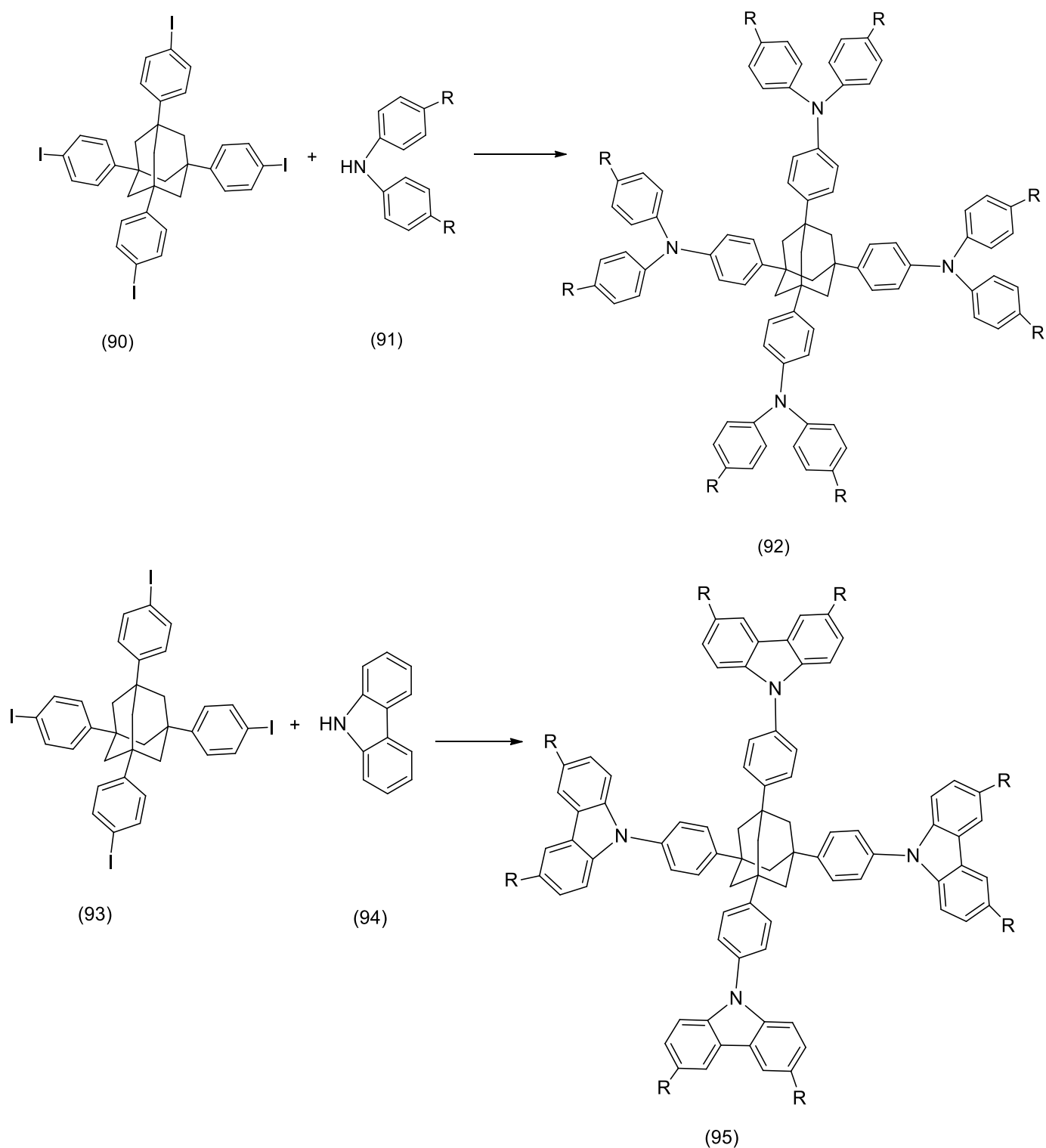
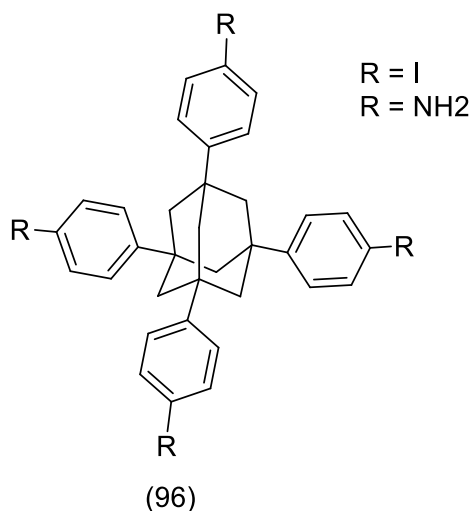


Schéma 15: Příprava tetrasubstituovaného monomeru pro PhOLED [33]

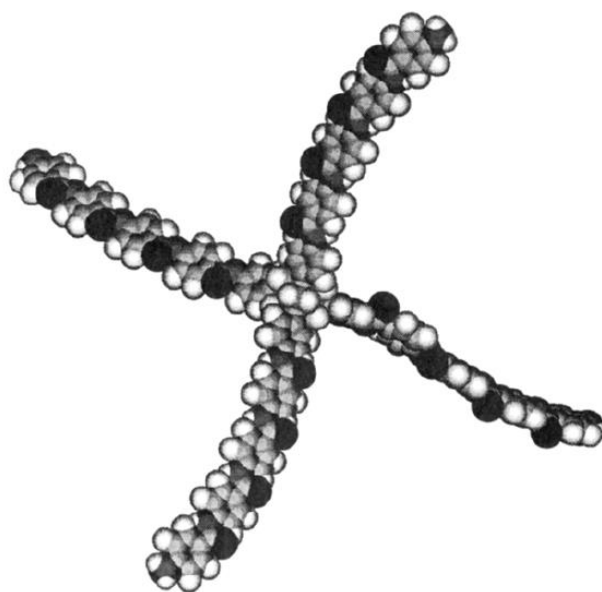
2.1.7. Hvězdicové deriváty adamantanu

Tetrasubstituované deriváty adamantanu se řadí do skupiny hvězdicových materiálů. Hvězdicové polymery si získaly značnou pozornost díky svým reologickým a fyzikálním vlastnostem v různých aplikacích [34]. Tyto víceramenné polymery poskytují 3D geometrické

struktury, umožňují organizaci polymerů kolem jádra a vykazují stejnou teplotní stabilitu jako jejich lineární analogy (Obrázek 9, Obrázek 10) [35].



Obrázek 9: Výchozí látka pro přípravu hvězdovitých materiálů [35]



Obrázek 10: Prostorová struktura hvězdovitých materiálů [35]

Na přípravu hvězdovitých struktur adamantanu se využívá také transformace adamantanu, kde v prvním stupni dojde k bromaci na terciárních uhlících, následně jsou bromy nahrazeny hydroxylovými skupinami. Vytvořené hydroxyskupiny se symetricky substituuji požadovaným způsobem za tvorby příslušných tetra-esterů (Schéma 16) [34].

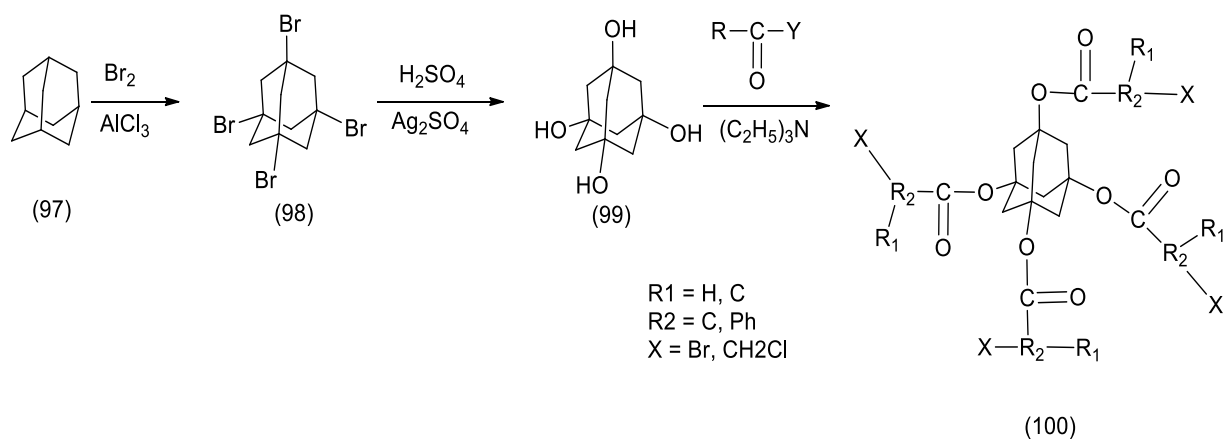
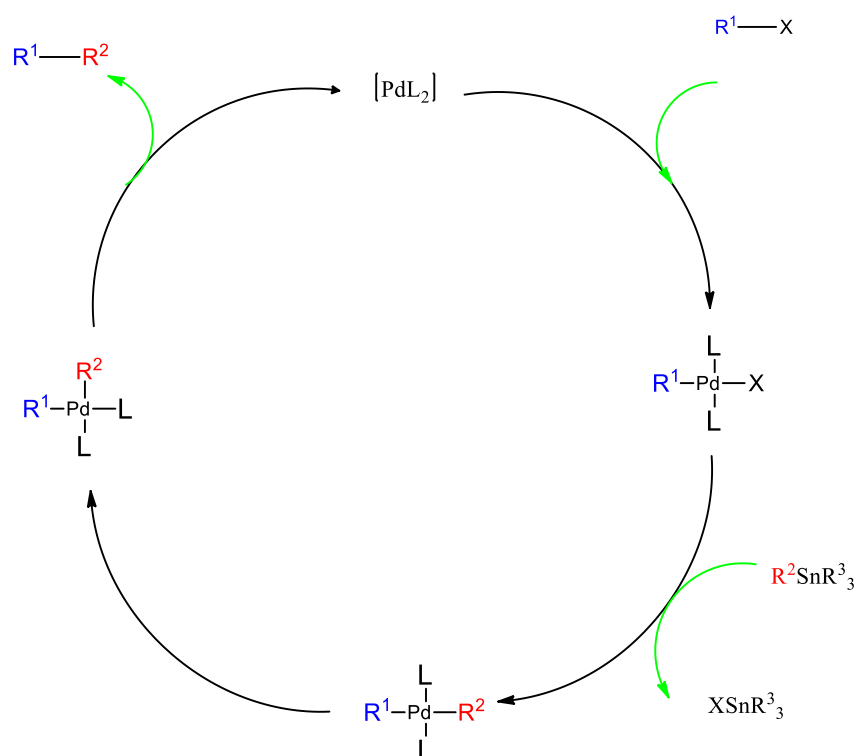


Schéma 16: Příprava hvězdicových materiálů [34]

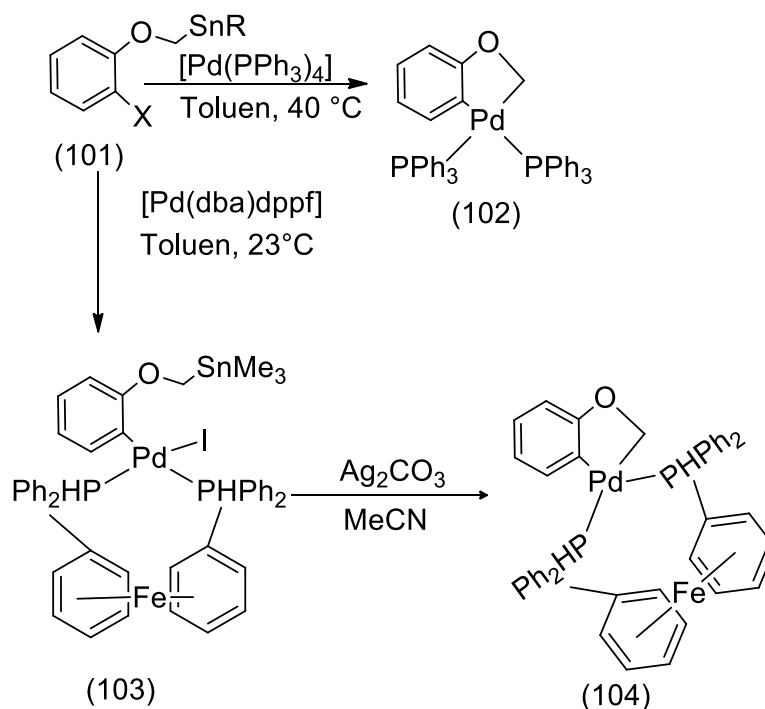
2.2. Využití cross-kaplingových reakcí v syntéze derivátu adamantanu

Nezbytným požadavkem pro rychlý a efektivní progres ve vývoji a aplikaci v organické elektronice je snadná a ekonomicky akceptovatelná syntetická dostupnost nových progresivních organických materiálů. Cross-kaplingové reakce od svého objevení od základu změnily postupy v organické syntéze. Konvenční metody využívající přístup pomocí organokovových činidel vykazují značné omezení v širokém spektru aplikovatelnosti. Problém nastával při reakcích mezi nenasycenými $\text{sp}^2\text{-sp}^2$ nebo $\text{sp}^2\text{-sp}$ hybridizovanými atomy uhlíku. Řešení problému přišlo až v roce 1970 objevením cross-kaplingových reakcí katalyzovaných přechodným kovem. Metody se ihned soustředily na palladium katalyzované reakce mezi aryl/alkenylhalogenidem a organokovem obsahujícím Al, Zn, Zr, v případě Negishiho kaplingu, boronáty v případě Suzukiho kaplingu, cín v případě Stilleho kaplingu a křemík v případě Iliameho kaplingu. Terminální alkeny se využívaly v případě Heckovy reakce a alkyny využívá Sonogashiraho kapling. Velice významné jsou i niklem katalyzované cross-kaplingové reakce Tomao-Kumada a Corriu. Obecně uznávaný mechanismus pro kaplingové reakce se skládá z několika klíčových kroků (Obrázek 11) [36].



Obrázek 11: Obecný mechanismus cross-kaplingových reakcí [37]

Prvním krokem cross-kaplingových reakcí je oxidativní adice. Jedná se o připojení halogenidu ve formě ligandu na centrální atom katalyzátoru. Druhým krokem reakce je transmetalace, kde dojde k odstranění kovu a připojení jeho sousedícího uhlíku ke katalyzátoru, v případě Kumada kaplingu dojde k připojení k palladiovému katalyzátoru za uvolnění hořečnaté soli a v případě Stilleho kaplingu dojde k uvolnění cínu. V posledním kroku zvaném reduktivní eliminace dojde k rozpadu komplexu a vytvoření nové C-C vazby.



Obrázek 12: Transmetalace v případě Stilleho reakce [37]

Co se týče Suzukiho kaplingu, tam je situace složitější. Z důvodu nízké nukleofility boronátů vyžaduje Suzukiho reakce použití báze. Úlohou báze je vytvoření reaktivnějšího boronátu, a to koordinací hydroxylové skupiny s borem, který následně může reagovat s palladiovým komplexem.

Od objevení cross-kaplingových reakcí byly snahy o jejich zefektivnění a urychlení. V případě Stilleho reakce je možné transmetalaci urychlit použitím měďné soli. Měď je zodpovědná za zachycení volných neutrálních ligandů uvolněných v průběhu oxidace palladiového komplexu, čímž zmírňuje samozpomalování reakce přítomností volných ligandů. Nakonec dojde k redukční eliminaci a rozštěpení komplexu za vzniku produktu reakce [37], [38].

3. Experimentální část

3.1. Chemikálie

Sigma-Aldrich:

hořčík (p.a.), diethyl ether (p.a.), [1,3-bis(difenylfosfino)propan]dichlorníkl, [1,1'-bis(difenylfosfino)ferrocen]dichlorníkl, N,N - dimethylformamid (p.a.), N-bromosuccinimid (99%), tetrahydrofuran (p.a.), *n*-butyllithium (2,5 mol), tributylcínchlorid (96%), 1,4-dibromobenzen (98%), Celite 545,

Penta:

síran sodný – bezvodý, petrolether (p.a.), aceton (p.a.),

Lachner:

aktivní uhlí – silvarbon prášek,

3.2. Přístroje

NMR – Bruker Shield 300 MHz [ppm], Me₄Si (0 ppm), CDCl₄

GC-MS – THERMO FISCHER ITQ 700

Anton Paar monowave 300

Koflerův blok – nekalibrovaný

TLC – Supelco

3.3. Příprava derivátu B/3068

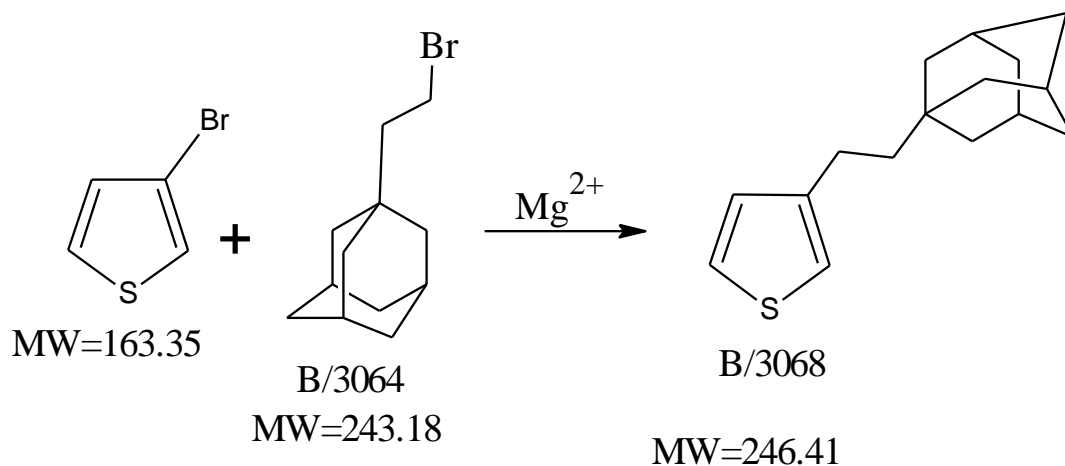


Schéma 17: Reakční schéma přípravy derivátu B/3068

Do vysušené baňky pod inertní atmosférou argonu bylo přidáno 0,5 g (18,8 mmol) hořčíku, 50 ml sušeného, čerstvě destilovaného etheru a katalytické množství jodu. Směs byla míchána za refluxu a bylo přikapáno 3,44 g (14,141 mmol) látky B/3064 rozpuštěné v 50 ml etheru. Reakční směs byla míchána při refluxu 2 hodiny. Připravený roztok Grignardova reagentu byl postupně přidán do 2,1 g (12,856 mmol) 3-bromthiofenu rozpuštěném ve 30 ml sušeného, čerstvě destilovaného etheru s 0,015 g katalyzátoru Ni(dppp)Cl₂ při teplotě 0 °C po dobu 40 minut. Následně byla reakční směs přivedená k refluxu po dobu 30 minut. Reakční směs byla poté míchána 16 hodin při pokojové teplotě. Reakce byla ukončena nalitím do 150 ml studené vody obsahující 20 g chloridu amonného. Směs byla extrahována etherem a dichlormethanem (DCM). Spojená organická fáze byla poté extrahována vodou. Organická fáze byla vysušena pomocí Na₂SO₄, filtrovaná s aktivním uhlím přes křemelinu. Rozpouštědla byla odpařena na rotační vakuové odparce a byla získána žlutá kapalná látka. Hmotnost surového produktu byla 2,76 g.

3.3.1. Purifikace derivátu B/3068

Produkt reakce byl čištěn kolonovou chromatografií za využití silikagelu jako stacionární fáze a heptanu jako mobilní fáze. Frakce 15 až 34 obsahovaly produkt reakce látku B/3068.

TLC analýza, eluent: toluen

R_f skvrny 1 = 0,95

R_f skvrny 2 = 0,6

R_f skvrny 3 = 0,57 - produkt

Výtěžek reakce = 1,37 g / 43,2 %.

GC-MS (Obrázek 16): teoretické [m/z]: 246,41; stanovené [m/z]: 246,62; čistota: 92 %

NMR (Obrázek 18): ¹H NMR: δ (ppm): 7,24–7,21 (m, 1H), 6,94–6,90 (m, 2H), 2,61–2,56 (m, 2H), 1,98–1,90 (m, 3H), 1,75–1,63 (m, 6H), 1,54–1,52 (m, 6H), 1,43–1,39 (m, 2H).

Teoretické procentuální zastoupení prvků v: C₁₆H₂₂S: C, 77,99 %; H, 9,00 %; S, 13,01 %.

Stanovené procentuální zastoupení prvků v: C, 77,85 %, H, 9,08 %, S, 13,07 %.

3.4. Příprava derivátu B/3074

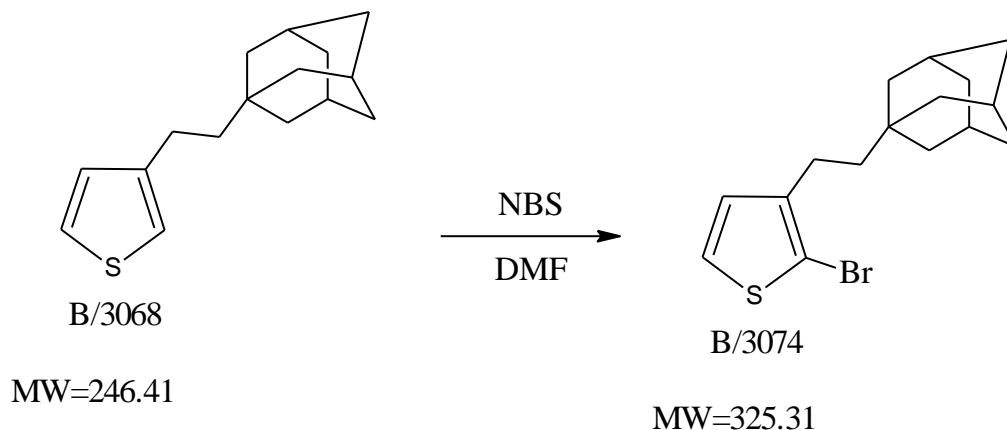


Schéma 18: Reakční schéma přípravy derivátu B/3074

Do vysušené baňky bylo přidáno 0,8 g (3,247 mmol) látky B/3068 a 5 ml dimethylformamidu. Poté bylo přikapáno 0,64 g (3,571 mmol) bromacího činidla *N*-bromosukcinimidu (NBS) rozpuštěného v 5 ml dimethylformamidu. Reakční směs byla míchána přes noc. Průběh reakce byl monitorován pomocí TLC.

TLC analýza, eluent: toluen

R_f skvrny 1 = 0,6 - výchozí látka

R_f skvrny 2 = 0,75 - produkt

Reakce byla ukončena nalitím do ledové vody. Směs byla extrahována etherem, poté byly spojené organické frakce extrahovány vodou. Organické fáze byla vysušena pomocí Na_2SO_4 filtrovaná s aktivním uhlím přes křemelinu a rozpouštědlo bylo odpařeno rotační vakuovou odparkou.

3.4.1. Purifikace derivátu B/3074

Produkt reakce byl čištěn kolonovou chromatografií za využití silikagelu jako stacionární fáze a petroletheru jako mobilní fáze. Frakce s R_f 0,75 byly smíchány a zbaveny rozpouštědlem.

TLC analýza, eluent: petrolether

R_f skvrny = 0,75 - produkt

Výtěžek = 1,04 g / 89,5 %.

GC-MS (**Obrázek 17**): teoretické $[m/z]$: 325,31; stanovené $[m/z]$: 325,99; čistota 94 %

NMR (**Obrázek 19**): ^1H NMR: δ (ppm): 7,17 (d, $J=5,58$ Hz, 1H), 6,78 (d, $J=5,58$ Hz, 1H), 2,55–2,48 (m, 2H), 1,99–1,92 (m, 3H), 1,71–1,62 (m, 6H), 1,50–1,41 (m, 6H), 1,34–1,26 (m, 2H).

Teoretické procentuální zastoupení prvků v: $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{BrS}$: C, 59,07 %; H, 6,51 %; S, 9,86 %.

Stanovené procentuální zastoupení prvků: C, 59,15 %, H, 6,58 %, S, 9,72 %

3.5. Příprava derivátu B/3078

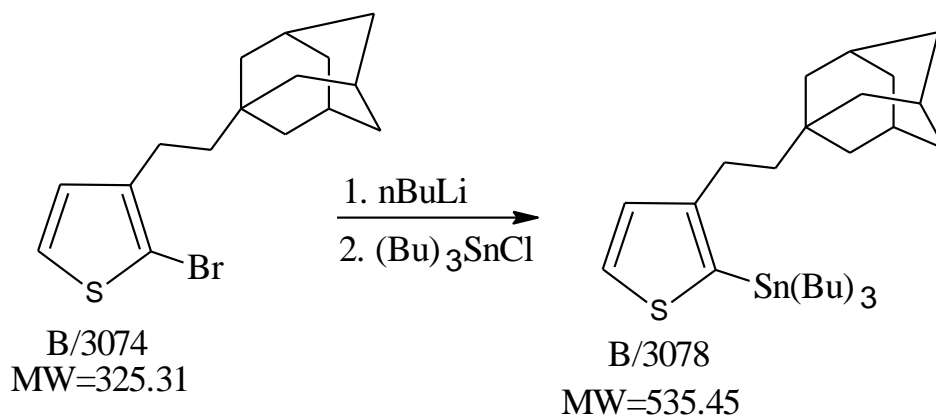


Schéma 19: Reakční schéma přípravy derivátu B/3078

Do vysušené baňky pod inertní atmosférou argonu bylo přidáno 0,8 g (2,459 mmol) látky B/3074 a 15 ml bezvodého tetrahydrofuranu. Reakční směs byla ochlazená na $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, do reakční směsi byl přidán 1 ml n-BuLi. Reakční směs byla míchána při teplotě $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu 100 minut. Bylo přidáno 0,9 g (2,705 mmol) (Bu)₃SnCl. Směs byla následně ohřata samovolně na laboratorní teplotu a míchána přes noc. Reakce byla ukončena nalitím do vody a směs byla extrahována etherem, poté spojené organické frakce extrahovány vodou. Organická fáze byla vysušena pomocí Na₂SO₄ filtrovaná s aktivním uhlím přes křemelinu a rozpouštědlo bylo odpařeno rotační vakuovou odparkou. Produkt reakce byl bez purifikace použit do dalších reakcí.

3.6. Příprava derivátu B/3079

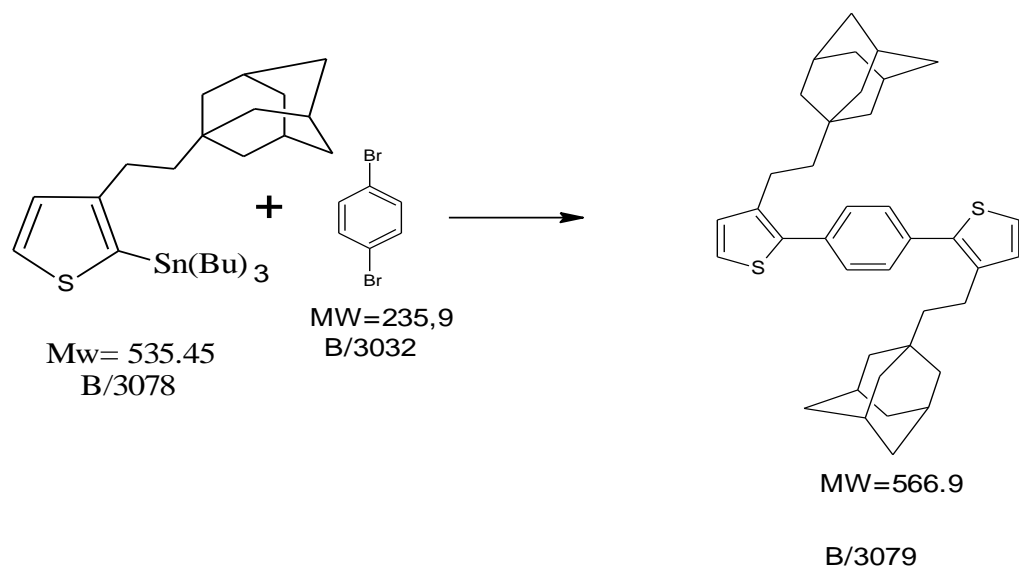


Schéma 20: Reakční schéma přípravy derivátu B/3079

Do vysušené baňky pod inertní atmosférou argonu přidáno 1,05 g (1,961 mmol) látky B/3078 společně s 15 ml bezvodého DMF a 0,2 g (0,784 mmol) 1,4-dibrombenzenu. Systém byl zbaven kyslíku několikanásobnou evakuací a saturací argonem a bylo přidáno 0,1 g palladiového katalyzátoru $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$. Reakční směs byla zahřáta na 130 °C a po 12 h byla reakční směs ochlazená na pokojovou teplotu a nalita do vody obsahující 2 ml kyseliny chlorovodíkové. Do reakční směsi přidáno 50 ml toluenu, aktivní uhlí a směs byla filtrovaná přes křemelinu. Směs byla po přidavku 20 ml 0,5 mol·dm⁻³ roztoku fluoridu draselného extrahována vodou a následně vodní fáze byla extrahována toluenem. Organické fáze byly spojené a odpařeny pomocí rotační vakuové odparky.

3.6.1. Purifikace derivátu B/3079

Produkt B/3079 byl čištěn precipitací a kolonovou chromatografií. Při precipitaci byl produkt smíchán s heptanem a byl pozorován vznik hnědého precipitátu. Kapalná fáze byla dále čištěna kolonovou chromatografií za využití silikagelu jako stacionární fáze a heptanem jako mobilní fáze.

TLC analýza, eluent: heptan

R_f skvrny 1 = 0,65 - produkt

R_f skvrny 2 = 0,61

Výtěžek = 0,19 g / 42,7 %

NMR (Obrázek 20): ^1H NMR: δ (ppm): 7,47 (s, 4H), 7,23 (d, $J = 5,16$ Hz, 2H), 6,97 (d, $J = 5,16$ Hz, 2H), 2,68–2,63 (m, 4H), 1,97–1,92 (m, 6H), 1,73–1,60 (m, 12H), 1,48–1,41 (m, 12 H), 1,45–1,39 (m, 4H).

Teoretické procentuální zastoupení prvků v: $\text{C}_{38}\text{H}_{46}\text{S}_2$: C, 80,51 %; H, 8,18 %; S, 11,31 %.

Stanovené procentuální zastoupení prvků: C, 80,72 %, H, 8,21 %, S, 11,07 %.

3.7. Příprava derivátu B/3079 pomocí mikrovlnného reaktoru Anton Paar

1,29 g (2,409 mmol) látky B/3078 bylo společně s 10 ml bezvodého DMF probubláváno argonem po dobu 20 minut. Po tomto čase bylo přidáno 0,227 g (0,964 mmol) 1,4-dibrombenzenu a 0,105 g katalyzátoru $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$. Následně byla provedena reakce v mikrovlnném reaktoru s použitím teplotního gradientu (120 °C po dobu 5 minut, 140 °C po dobu 5 minut a 170 °C po dobu 40 minut). Reakční směs byla nalita do vody a po přidavku $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztoku fluoridu draselného extrahována vodou a následně vodní fáze byla extrahována toluenem. Poté byly organické fáze spojené, vysušené pomocí Na_2SO_4 a odpařeny pomocí rotační vakuové odparky. Purifikace byla provedena stejným postupem, jako při konvenční metodě syntézy.

Výtěžek = 0,18 g / 26 %.

4. Výsledky a diskuze

Cílem experimentů této práce bylo připravit co nejjednodušší, synteticky nenáročnou a derivatizací upravitelnou molekulu vhodnou pro použití v organické fotonice. Připravená molekula B/3079 systematickým názvem (3-(2-((3r,5r,7r)-adamantyl)ethyl)-2-(4-(4-2-((3r,5r,7r)-adamantyl)ethyl)thiofen-2-yl)fenyl)thiofen), splňuje všechny atributy pro danou aplikaci. Syntéza molekuly je mnohem jednodušší než u komerčně dostupných látek jako třeba komplexy (hydroxyquinolin)aluminia (Alq3), jejichž přípravu zobrazuje schéma (Schéma 21). Syntéza výše uvedených komplexů pozůstává z mnoha syntetických kroků, přičemž výtěžky intermediátů v některých dosahují jenom 16 % [39]. Jak je patrné z obrázku (Obrázek 13), rozdílnost je i v složitosti nově syntetizované molekuly B/3079 a komerčně dostupných látek. Nově syntetizovaná molekula B/3079 je mnohem lépe chemicky modifikovatelná, což umožňuje její zakomponování do jiných struktur, hvězdovitých materiálů, nebo polymerů. Navíc produkt B/3079 překonává komerčně dostupné molekuly v hodnotách fluorescence v pevné fázi, kde se hodnoty u komerčně dostupných molekul pohybují v rozmezí od 15 do 45 % a molekula B/3079 dosahuje hodnot nad 50 %. Současně vykazuje emisi v modré oblasti spektra, což je momentálně nejžádanější barva pro OLED aplikace (Obrázek 14) [29]. Jak bylo zmíněno, molekula B/3079 vykazuje vysokou organizovanost ve struktuře prokázanou metodou XRD (Obrázek 7), což je způsobeno vodíkovými můstky mezi thienylem a adamantylem (zobrazené modře) a molekulovým párováním ethyl-adamantylových skupin (Obrázek 15).

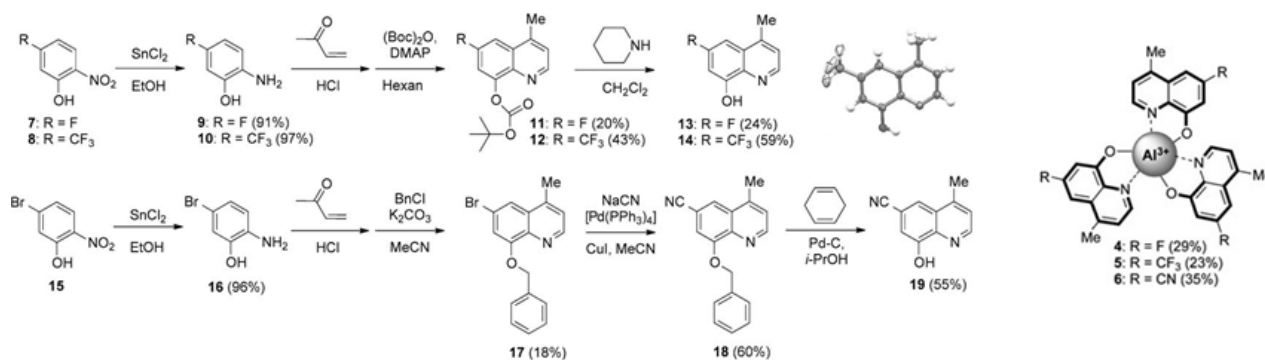
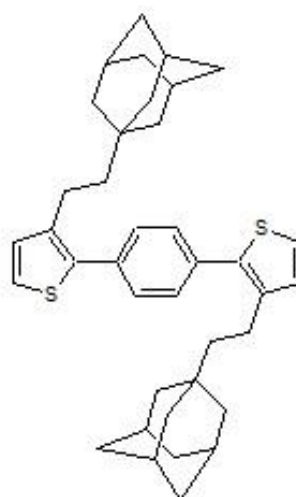
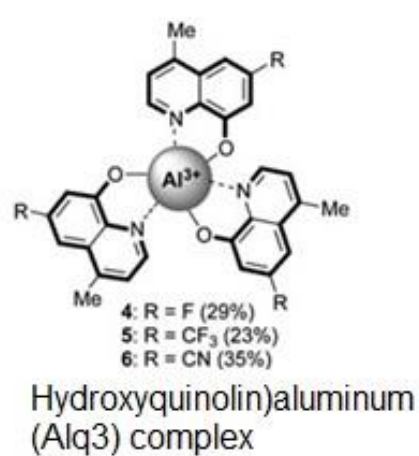
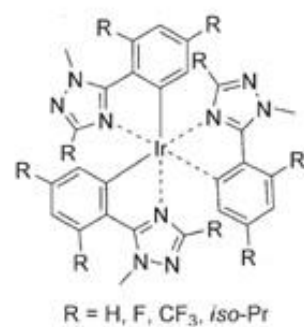


Schéma 21: Příprava komplexu (hydroxyquinolin)alumia (Alq3) [39]

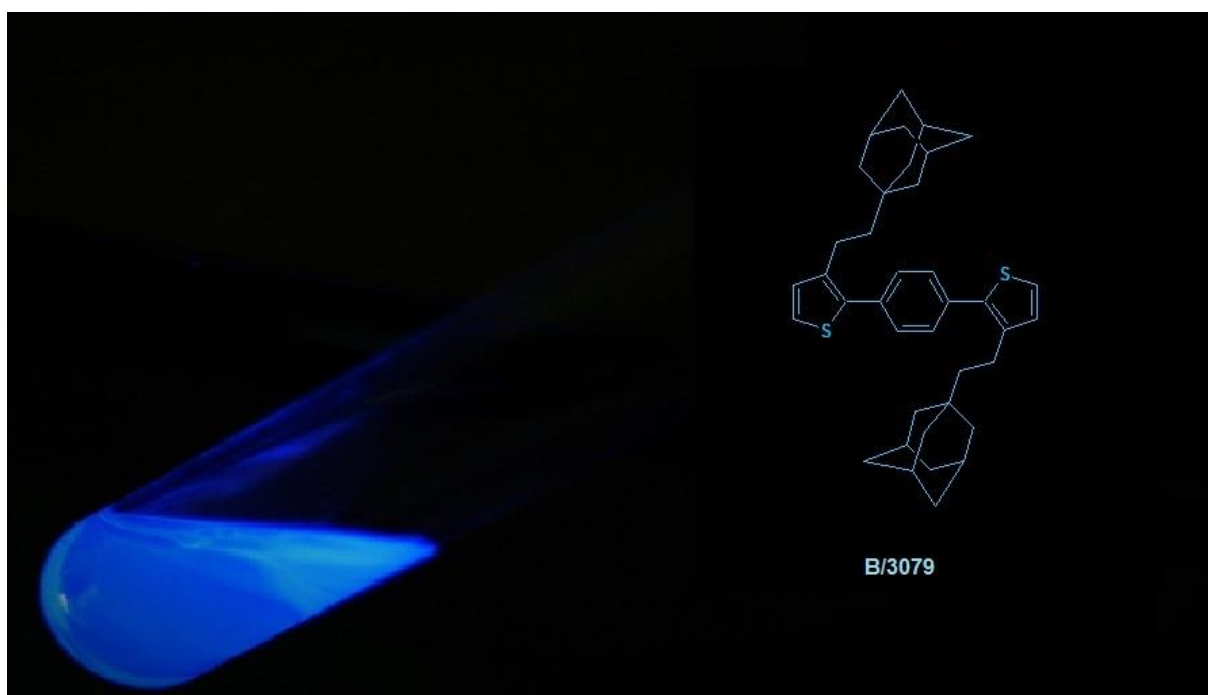


B/3079

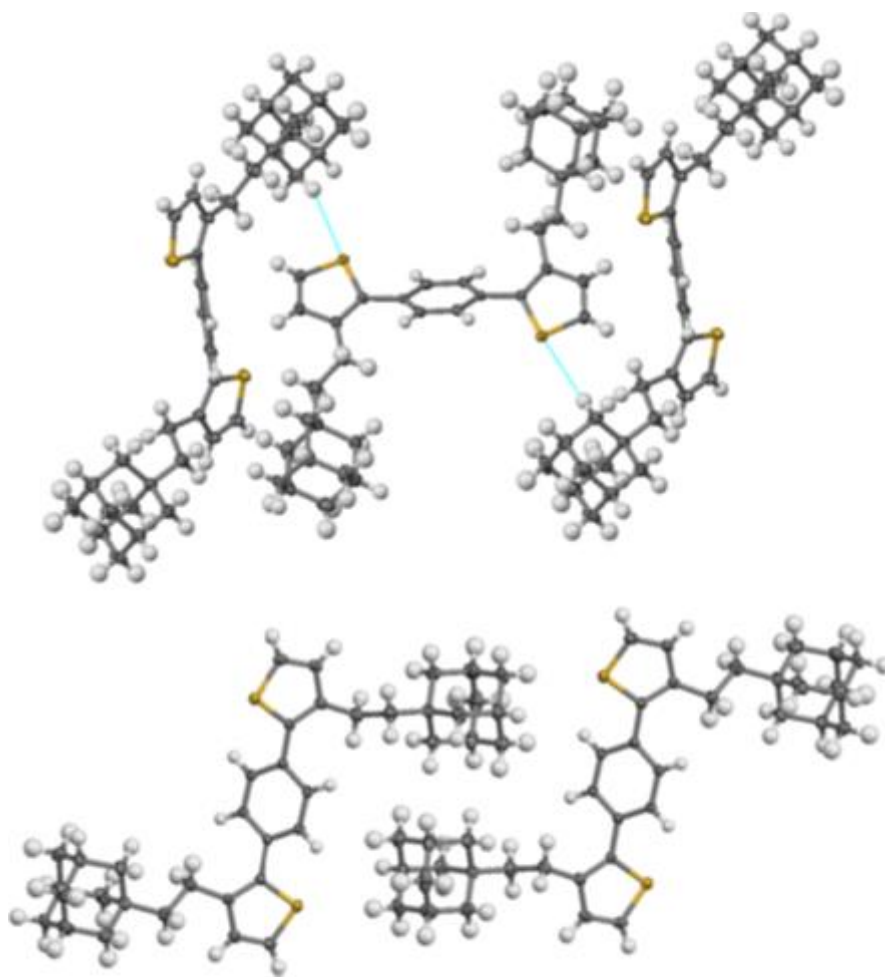


Iridiové komplexy

Obrázek 13: Porovnání složitosti komerčně dostupných struktur s připraveným produktem [39][40]



Obrázek 14: Fluorescence produktu B/3079 při excitační vlnové délce 364 nm



Obrázek 15: Molekulární organizace a tvorba nevazebných interakcí B/3079 [29]

Při syntéze B/3079 bylo nutné dbát na pečlivé vysušení aparatur a pracovat v prostředí inertní atmosféry argonu, protože Grignardův intermediát, stejně tak jako Stilleho kaplingová reakce jsou citlivé na obsah vody. Pro bromaci bylo použito NBS, jehož výhodou je postupné uvolňování bromu, což zabezpečuje vyšší selektivitu bromace. Poslední syntetický krok, syntéza produktu B/3079 Stilleho kaplingem, byl proveden dvěma syntetickými metodami: Stilleho kaplingem bez využití a s využitím mikrovlnného reaktoru. Konvenční kaplingové metody jsou známé tím, že jejich reakční čas se pohybuje kolem 24 až 36 hodin, v našem případě probíhala reakce 40 hodin a bylo nutné udržovat stabilní podmínky reakce. Výtěžky produktu B/3079 se pohybovaly v rozmezí 40-50 %. Při použití mikrovlnného reaktoru se reakční čas zkrátil na 50 minut, za použití teplotního gradientu. Výtěžek experimentů se pohyboval od 10 do 26 %, bez optimalizace metody, ale v případě mikrovlnné syntézy jsou dokumentovány i 80% výtěžky, což si žádá důkladnou optimalizaci podmínek a metody.

5. Závěr

Organická a tištěná fotonika patří v současnosti k nejrychleji rostoucím odvětvím elektronického průmyslu. Produkty se potýkají s mnoha problémy jako je třeba nízká účinnost (organické fotovoltaické články), nízká stabilita (OLED), nebo nízká hodnota fluorescence v pevné fázi. V dnešní době se jedná o materiály založené na polythiofenech a polyfluorenech objevených v roce 1977, přičemž v roce 2000 byla za tento objev udělena Nobelova cena za chemii [41]. Odstranění výše zmíněných nedostatků a modifikace vlastností již známých molekul a příprava nových molekul vhodných pro organickou elektroniku jsou stěžejním odvětvím organické fotoniky. Jako velice vhodná modifikace se ukazuje inkorporace objemné, stabilní a nasycené molekuly, neovlivňující π -konjugaci systému. Popsanou vlastnost dokonale splňují polycyklické nasycené systémy zvané diamantoidy, dosahují vysoké stability jak chemickou, tak i tepelnou. Vzhledem k složitosti přípravy vyšších diamantoidů, se v současnosti používá nejjednodušší základní jednotka adamantan.

Prvními aplikacemi adamantanu v organické fotonice byly OLED systémy, kde byla nejvyšší poptávka po zvýšení stability, životnosti a barevné čistoty. OLED technologie si našly cestu do velkého a neustále se rozrůstajícího ekosystému svítidel, displejů a další elektroniky. Použití OLED systémů se dle prognóz předpokládá ve všech segmentech tohoto ekosystému, jako jsou byty a domy, kanceláře, průmysl, venkovní prostory, nemocnice, obchody, automobilový průmysl a další. Každý ze sektorů má jiné požadavky na cenovou náročnost, energetickou efektivitu, životnost, teplotu barev a intenzitu aj. Proto je u organické elektroniky velkou výhodou možnost modifikace vlastností derivatizací sloučeniny nebo použitím jiné molekuly. IDTechEx předpokládá na základě rozšíření OLED systémů do všech sektorů, nárůst obchodu do roku 2026 na 2,2 bilionu USD ročně. Nejdůležitější pro nárůst bude snížení výrobních nákladů a tím i ceny a zvýšení životnosti OLED systémů.

V provedených experimentech byla čtyřstupňovou syntézou připravena látka a identifikována, která by mohla dané požadavky splňovat, a proto by její uplatnění mohlo být reálné. Látka B/3079 je úplně novou, doposud v literatuře nepopsanou látkou, publikována byla až v roce 2016 naším týmem pod vedením doktora Krajčoviče. Předmětem dalšího zkoumání bude optimalizace přípravy dané molekuly, jak konvenční metodou, tak i metodou s využitím mikrovlnného reaktoru. V případě molekuly B/3079 je možné zavádění různých funkčních skupin a také tvorba polymerních systému. Pro výrobu funkčních součástek je rovněž potřeba optimalizovat nanášení tenkých vrstev. Důležitá je také implementace adamantanu do dalších molekul s možným využitím pro organickou fotoniku. Jako velice zajímavé možnosti se jeví tvorba PhOLED systému, jako systému s vyšším kvantovým výtěžkem a vyšší efektivitou, a tvorba hvězdicových materiálů, jako 3D stavebních jednotek pokročilých materiálů a polymerů pro organickou fotoniku.

6. Literatura

1. SCHWERTFEGGER, Hartmut, Andrey A. FOKIN a Peter R. SCHREINER. *Diamonds are a Chemist's Best Friend: Diamondoid Chemistry Beyond Adamantane*. DOI: 10.1002/anie.200701684. ISBN 10.1002/anie.200701684. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/anie.200701684>
2. ZHOU, Yingjie, Alex D. BRITAIN, Deyuan KONG, Min XIAO, Yuezhong MENG a Luyi SUN. Derivatization of diamondoids for functional applications. *J. Mater. Chem. C*. 2015, 3(27), 6947-6961. DOI: 10.1039/C5TC01377A. ISSN 2050-7526. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5TC01377A>
3. Landa S., Macháček V.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 5,1 (1993)
4. GUNAWAN, Maria A., Jean-Cyrille HIERSON, Didier POINSOT, Andrey A. FOKIN, Natalie A. FOKINA, Boryslav A. TKACHENKO a Peter R. SCHREINER. Diamondoids: functionalization and subsequent applications of perfectly defined molecular cage hydrocarbons. *New J. Chem.* 2014, 38(1), 28-41. DOI: 10.1039/C3NJ00535F. ISSN 1144-0546. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/>
5. FORT, Raymond C. *Adamantane: The chemistry of diamond molecules*. 5. New York: Marcel Dekker, INC, 1976. ISBN 082476305X.
6. HUANG, Ming-Yu, Jann-Chen LIN, Yih-Ping WANG a Jung-Chung WU. CPC CORPORATION, TAIWAN. Methods for producing adamantane. UNITED STATES. US 2015/0344385 A1 Patentový spis. Uděleno 18.11.2014. Zapsáno 3.12.2015. Dostupné také z: <http://patents.com/us-20150344385.html>
7. AOYAMA, M a S HARA. Synthesis of optically active fluoroadamantane derivative having different substituents on its tert-carbons and its use as a non-racemizable source for new optically active adamantane derivatives. *Tetrahedron* [online]. PERGAMON-ELSEVIER SCIENCE LTD, 2013, 69(48), 10357-10360 [cit. 2016-05-09]. DOI: 10.1016/j.tet.2013.10.005. ISSN 0040-4020.
8. Bridgehead bromo-chloro adamantanes and their preparation [patent]. US. Užitený vzor, US3626017 A. Uděleno 7. prosinec 1971. Dostupné z: www.google.cz/patents/US3626017?dq=US+3626017&hl=cs&sa=X&ei=BUpSVbq6BoK7sQHdoYGABA&ved=0CQAQ6AEwAA
9. SANKARALINGAM, Muniyandi, Mani BALAMURUGAN, Mallayan PALANIANDAVAR, Prabha VADIVELU a Cherumuttathu H. SURESH. Nickel(II) Complexes of Pentadentate N5 Ligands as Catalysts for Alkane Hydroxylation by Using m-CPBA as Oxidant: A Combined Experimental and Computational Study. DOI: 10.1002/chem.201402391. ISBN 10.1002/chem.201402391. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/chem.201402391>
10. MOLLE, G., P. BAUER a J. E. DUBOIS. Formation of cage-structure organomagnesium compounds. Influence of the degree of adsorption of the transient species at the metal surface. DOI: 10.1021/jo00142a023. ISBN 10.1021/jo00142a023. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jo00142a023>
11. SCHREINER, Peter R., Lesya V. CHERNISH, Pavel A. GUNCHENKO, et al. Overcoming lability of extremely long alkane carbon-carbon bonds through dispersion forces. DOI: 10.1038/nature10367. ISBN 10.1038/nature10367. Dostupné také z: <http://www.nature.com/doi/10.1038/nature10367>

12. WANKA, Lukas, Khalid IQBAL a Peter R. SCHREINER. The Lipophilic Bullet Hits the Targets: Medicinal Chemistry of Adamantane Derivatives. DOI: 10.1021/cr100264t. ISBN 10.1021/cr100264t. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr100264t>
13. ZAPF, Alexander a Matthias BELLER. The development of efficient catalysts for palladium-catalyzed coupling reactions of aryl halides. DOI: 10.1039/B410937F. ISBN 10.1039/b410937f. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b410937f>
14. FOKIN, Andrey A., Ekaterina D. BUTOVA, Lesya V. CHERNISH, Natalie A. FOKINA, Jeremy E. P. DAHL, Robert M. K. CARLSON a Peter R. SCHREINER. Simple Preparation of Diamondoid 1,3-Dienes via Oxetane Ring Opening §. DOI: 10.1021/ol070920n. ISBN 10.1021/ol070920n. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ol070920n>
15. TKACHENKO, Boryslav A., Natalie A. FOKINA, Lesya V. CHERNISH, Jeremy E. P. DAHL, LIU, Robert M. K. CARLSON, Andrey A. FOKIN a Peter R. SCHREINER. Functionalized Nanodiamonds Part 3: Thiolation of Tertiary/Bridgehead Alcohols I. DOI: 10.1021/ol053136g. ISBN 10.1021/ol053136g. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ol053136g>
16. BRIGHT, Rick A, Marie-Jo MEDINA, Xiyan XU, et al. Incidence of adamantane resistance among influenza A (H3N2) viruses isolated worldwide from 1994 to 2005: a cause for concern. The Lancet [online]. Elsevier Ltd, 2005, 366(9492), 1175-1181 [cit. 2016-05-09]. DOI: 10.1016/S0140-6736(05)67338-2. ISSN 0140-6736. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0140673605673382>
17. GARCIA, J. C., J. F. JUSTO, W. V. M. MACHADO a L. V. C. ASSALI. Functionalized adamantane: Building blocks for nanostructure self-assembly. DOI: 10.1103/PhysRevB.80.125421. ISBN 10.1103/PhysRevB.80.125421. Dostupné také z: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.80.125421>
18. YANG, W. L., J. D. FABBRI, T. M. WILLEY, et al. Monochromatic Electron Photoemission from Diamondoid Monolayers. DOI: 10.1126/science.1141811. ISBN 10.1126/science.1141811. Dostupné také z: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1141811>
19. ALEŠKOVIĆ, Marija, Nikola BASARIĆ, Ivan HALASZ, Xing LIANG, Wenwu QIN a Kata MLINARIĆ-MAJERSKI. Aryl substituted adamantane–dipyrrromethanes: chromogenic and fluorescent anion sensors. DOI: 10.1016/j.tet.2012.12.026. ISBN 10.1016/j.tet.2012.12.026. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040402012018686>
20. RAPTA, Peter a Vladimír LUKEŠ. Organické materiály pre elektroniku, optoelektroniku a senzoriku: Aplikácia moderných spektroelektrochemických techník a metód počítačovej chémie. 1. vydanie. Bratislava: STU, 2011. ISBN 978-80-227-3617-6.
21. LI, Jian, Yasuko HIRAYAMA, Takeshi SANO, Taiji TOMITA, Hiroyuki FUJII a Kenichiro WAKISAKA. Reduction of chain interactions in a class of blue fluorene copolymers with adamantane units. *Thin Solid Films*. 2006, vol. 515, issue 4, s. 2686-2691. DOI: 10.1016/j.tsf.2006.06.029. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609006007875>
22. ZHAO, Qianjin, Wenhui WU, Takeshi SANO, Taiji TOMITA, Hiroyuki FUJII a Kenichiro WAKISAKA. Synthesis and photoluminescence properties of thermal-stable polyfluorenes modified with adamantane derivatives as inserted-backbone units or chain

- ends. *Synthetic Metals*. 2009, vol. 159, issue 12, s. 1153-1157. DOI: 10.1016/j.synthmet.2009.01.051. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0379677909000733>
23. CHEN, Ching-Hsin, Wen-Jian SHEN, Kavitha JAKKA a Ching-Fong SHU. *Synthesis and characterization of spiro(adamantane-2,9'-fluorene)-based triaryldiamines: thermally stable hole-transporting materials*. DOI: 10.1016/j.synthmet.2003.12.005. ISBN 10.1016/j.synthmet.2003.12.005. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0379677903005642>
 24. MATHIAS, Lon J., Charles M. LEWIS a Kurt N. WIEGEL. Poly(ether ether ketone)s and Poly(ether sulfones) with Pendent Adamantyl Groups. *Macromolecules* [online]. 1997, **30**(19), 5970-5975 [cit. 2016-04-07]. DOI: 10.1021/ma960012y. ISSN 0024-9297. Dostupné z: <http://pubs.acs.org.ezproxy.lib.vutbr.cz/doi/abs/10.1021/ma960012y>
 25. *Molecular Rectifiers Comprising Diamondoids* [patent]. US. Užitéčný vzor, US20110082053 A1. Uděleno 7. duben 2011. Dostupné z: <https://www.google.cz/patents/US20110082053?dq=2011/0082053&hl=cs&sa=X&ei=IsNRVZKyBem67gayioPYAg&ved=0CB8Q6AEwAA>
 26. CHERN, Yaw-Terng a Hann-Chyan SHIUE. Low dielectric constants of soluble polyimides based on adamantane. *Macromolecules* [online]. 1997, **30**(16), 4646-4651 [cit. 2016-04-08]. ISSN 00249297. Dostupné z: <http://pubs.acs.org.ezproxy.lib.vutbr.cz/doi/abs/10.1021/ma970520n>
 27. MATHIAS, Lon J. a Gordon L. TULLOS. 1996. Synthesis of adamantyl and benzoxazole substituted poly(m-phenylene)s via the nickel catalysed coupling of aryl chlorides. *Polymer*. **37**(16): 3771-3774. DOI: 10.1016/0032-3861(96)00195-4. ISSN 00323861. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0032386196001954>
 28. Jensen, J. J., Grimsley, M. and Mathias, L. J. (1996), Adamantyl-substituted phenolic polymers. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 34: 397–402. doi: 10.1002/(SICI)1099-0518(199602)34:3<397::AID-POLA8>3.0.CO;2-RLEONOVA, M. V., M. R. BAIMURATOV a Yu. N. KLIMOCKIN. 2015
 29. KRAJČOVIČ, Jozef, Alexander KOVALENKO, Patricie HEINRICHOVÁ, Martin VALA a Martin WEITER. *Adamantyl side groups boosting the efficiency and thermal stability of organic solid-state fluorescent dyes*. DOI: 10.1016/j.jlumin.2016.02.019. ISBN 10.1016/j.jlumin.2016.02.019. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022231315305457>
 30. JANG, Heung Soo, Kum Hee LEE, Eun Jae NA, Young Kwan KIM a Seung Soo YOON. *Red Fluorescent Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs) using 4-(1,3-Indanedione-2-yl)-2-(adaman-1-yl)-6-(10-aza-2,3,4,5,6,7-hexahydronaphthio[1,8-gh]chromen-10(1H)-one-9-enyl)-4H-pyran*. DOI: 10.1080/15421406.2012.706551. ISBN 10.1080/15421406.2012.706551. Dostupné také z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15421406.2012.706551>
 31. GU, Yu, Liping ZHU, Yifan LI, et al. *Adamantane-Based Wide-Bandgap Host Material: Blue Electrophosphorescence with High Efficiency and Very High Brightness*. DOI: 10.1002/chem.201500517. ISBN 10.1002/chem.201500517. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/chem.201500517>

32. FUKAGAWA, Hirohiko, Norimasa YOKOYAMA, Shiro IRISA a Shizuo TOKITO. *Pyridoindole Derivative as Electron Transporting Host Material for Efficient Deep-blue Phosphorescent Organic Light-emitting Diodes*. DOI: 10.1002/adma.201001221. ISBN 10.1002/adma.201001221. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201001221>
33. GU, Yu, Xiaokang ZHOU, Yifan LI, et al. *Tetrasubstituted adamantane derivatives with arylamine groups: Solution-processable hole-transporting and host materials with high triplet energy and good thermal stability for organic light-emitting devices*. DOI: 10.1016/j.orgel.2015.06.036. ISBN 10.1016/j.orgel.2015.06.036. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1566119915300069>
34. HUANG, Chih-Feng, Hsin-Fang LEE, Shiao-Wei KUO, Hongyao XU a Feng-Chih CHANG. *Star polymers via atom transfer radical polymerization from adamantane-based cores*. DOI: 10.1016/j.polymer.2004.01.051. ISBN 10.1016/j.polymer.2004.01.051. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386104000886>
35. REICHERT, Veronica R. a Lon J. MATHIAS. Tetrahedrally-oriented four-armed star and branched aramids. *Macromolecules®* [online]. 1994, **27**(24), 7024-7029 [cit. 2016-04-15]. ISSN 00249297. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org.ezproxy.lib.vutbr.cz/doi/abs/10.1021/ma00102a003>
36. XU, Shiqing, Eun Hoo KIM, Alexander WEI a Ei-ichi NEGISHI. *Pd- and Ni-catalyzed cross-coupling reactions in the synthesis of organic electronic materials*. DOI: 10.1088/1468-6996/15/4/044201. ISBN 10.1088/1468-6996/15/4/044201. Dostupné také z: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1088/1468-6996/15/4/044201>
37. ECHAVARREN, Antonio M. a Diego J. CRDENAS. *Mechanistic Aspects of Metal-Catalyzed C,C- and C,X-Bond-Forming Reactions*. DOI: 10.1002/9783527619535.ch1. ISBN 10.1002/9783527619535.ch1. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/9783527619535.ch1>
38. SUZUKI, Akira. *Cross-Coupling Reactions Of Organoboranes: An Easy Way To Construct C-C Bonds (Nobel Lecture)*. DOI: 10.1002/anie.201101379. ISBN 10.1002/anie.201101379. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/anie.201101379>
39. WEI, Huai-Xin, Qing-Dong OU, Zheng ZHANG, Jian LI, Yan-Qing LI, Shuit-Tong LEE a Jian-Xin TANG. The role of cesium fluoride as an n-type dopant on electron transport layer in organic light-emitting diodes. DOI: 10.1016/j.orgel.2013.01.007. ISBN 10.1016/j.orgel.2013.01.007. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1566119913000177>
40. Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.; Patent Issued for Organometallic Iridium Complex, Light-Emitting Element, Light-Emitting Device, Electronic Device, and Lighting Device (USPTO 9276222). Energy Weekly News [online]. Atlanta: NewsRx, 2016, , 1467 [cit. 2016-05-16]. ISSN 19456980.
41. "The Nobel Prize in Chemistry 2000". Nobelprize.org. Nobel Media AB 2014. Web. 16 May 2016. Dostupné taky z: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/

7. Seznam použitých zkratk

DCM: dichlormethan

DEP sonda: sonda pro přímý vstup

DMF: *N,N*-dimethylformamid

DNA: deoxyribonukleová kyselina

FED: polem emitující display

GC-MS: tandem plynové chromatografie a hmotové spektrometrie

LCD: displej z tekutých krystalů

LED: světlo emitující dioda

n-BuLi: butyllithium (C_4H_9Li)

NBS: *N*-bromosuccinimid

Ni(dppp)Cl₂: 1,3-Bis(difenylfosfino)propan]dichlorníkl

NMR: spektroskopie nukleární magnetické resonance

OLED: organická světlo emitujících dioda

PhOLED: fosforescenčních organická světlo emitujících dioda

PTC: katalýza fázového přenosu

R_f: retenční faktor

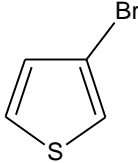
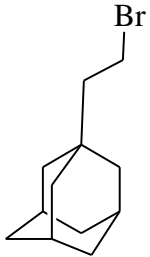
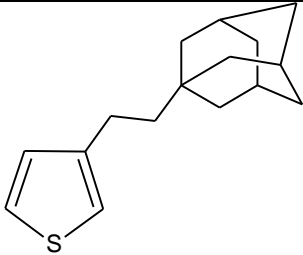
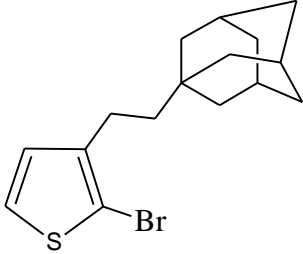
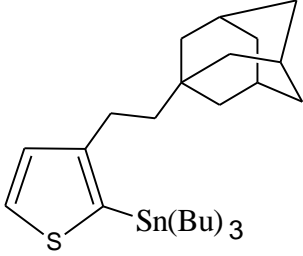
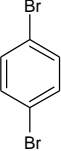
THF: tetrahydrofuran

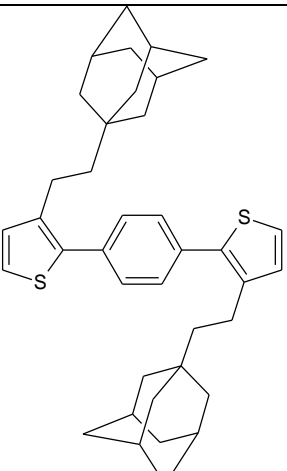
TLC: chromatografie na tenké vrstvě

XRD: rentgenová krystalografie

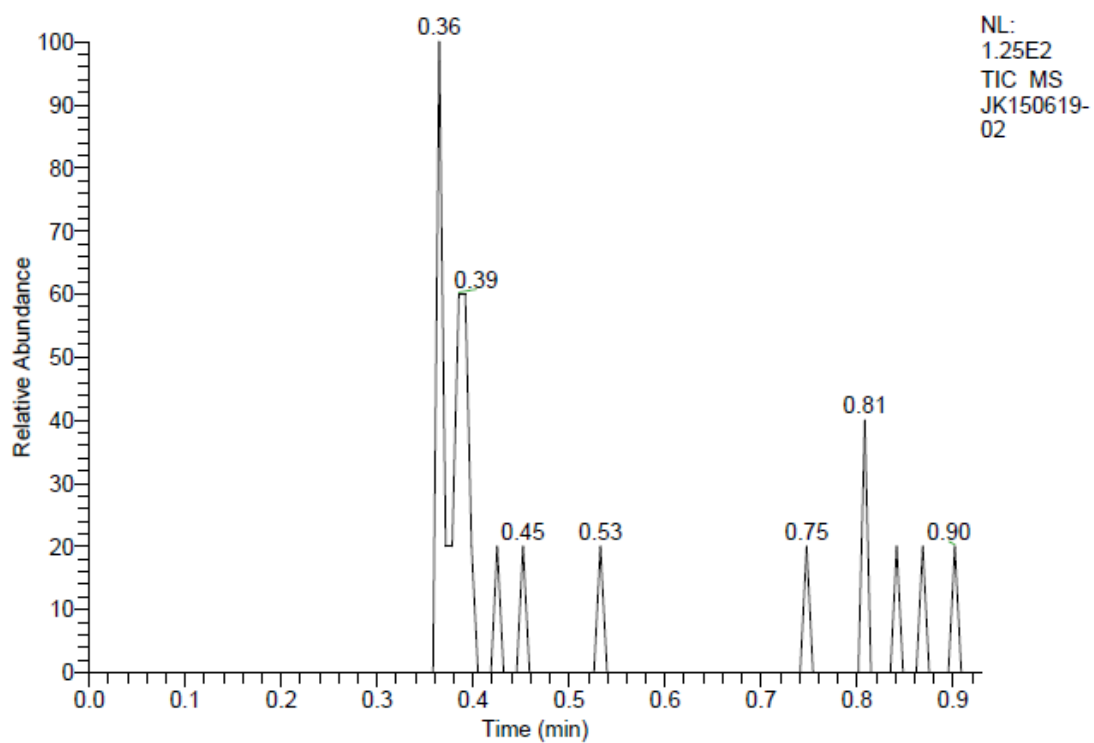
8. Přílohy

8.1. Seznam sloučenin

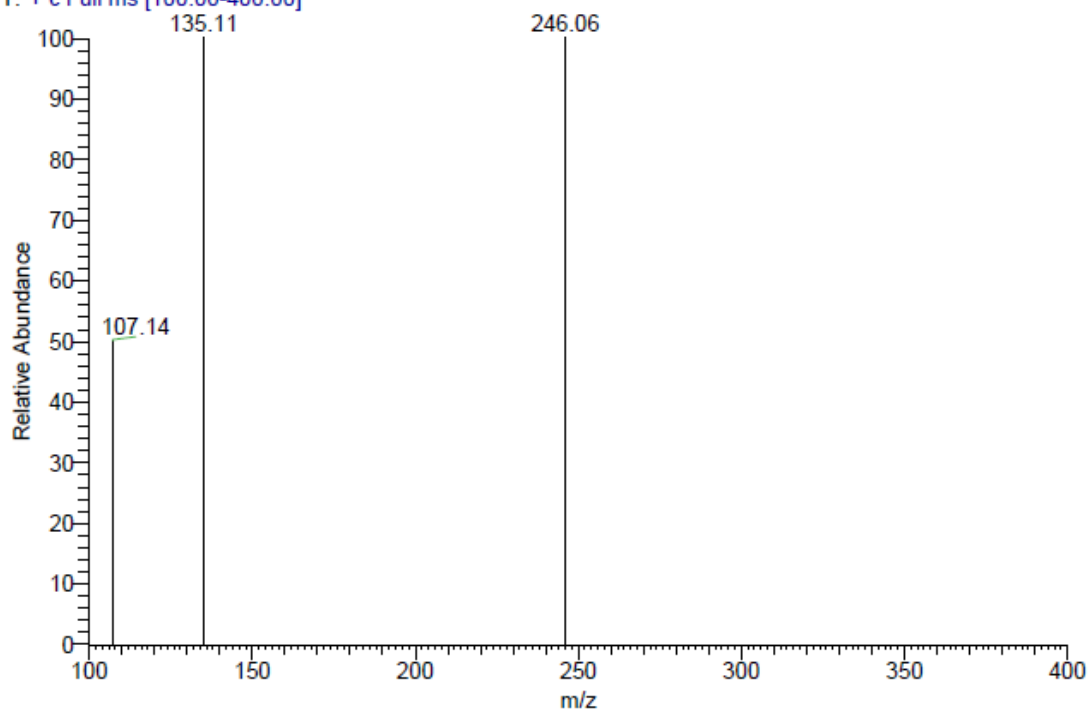
Kód	Podrobnosti	Struktura
	Molekulový vzorec: C_4H_3BrS Molekulová hmotnost: $163,35 \text{ g.mol}^{-1}$	
B/3064	Molekulový vzorec: $C_{12}H_{19}Br$ Molekulová hmotnost: $243,18 \text{ g.mol}^{-1}$	
B/3068	Molekulový vzorec: $C_{16}H_{22}S$ Molekulová hmotnost: $246,41 \text{ g.mol}^{-1}$	
B/3074	Molekulový vzorec: $C_{16}H_{21}BrS$ Molekulová hmotnost: $325,31 \text{ g.mol}^{-1}$	
B/3078	Molekulový vzorec: $C_{28}H_{48}SSn$ Molekulová hmotnost: $535,45 \text{ g.mol}^{-1}$	
B/3032	Molekulový vzorec: $C_6H_4Br_2$ Molekulová hmotnost: $235,9 \text{ g.mol}^{-1}$	

<p>B/3079</p>	<p>Molekulový vzorec: $C_{38}H_{46}S_2$ Molekulová hmotnosť: 566,9 g.mol⁻¹</p>	
---------------	---	---

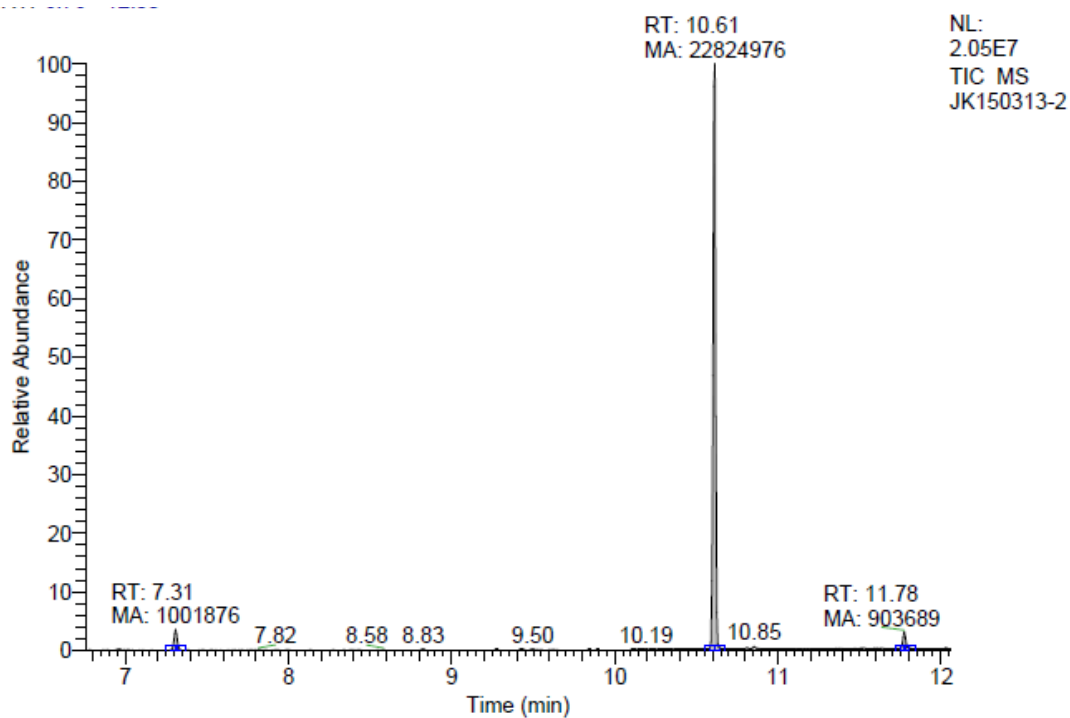
8.2. Spektra



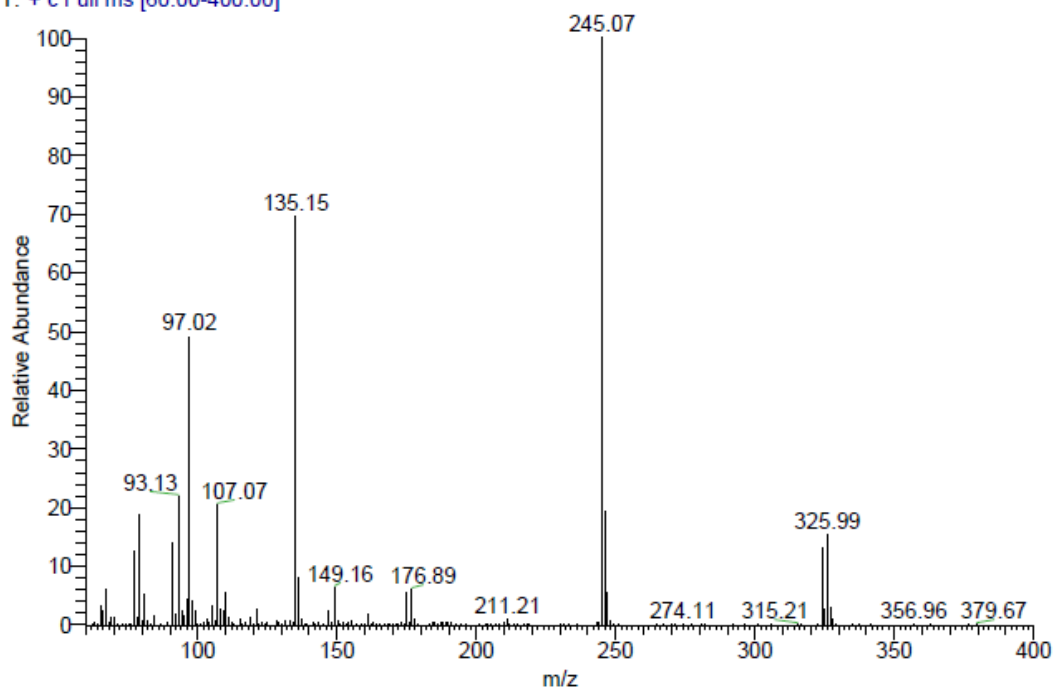
JK150619-02 #49 RT: 0.36 AV: 1 NL: 5.00E1
T: + c Full ms [100.00-400.00]



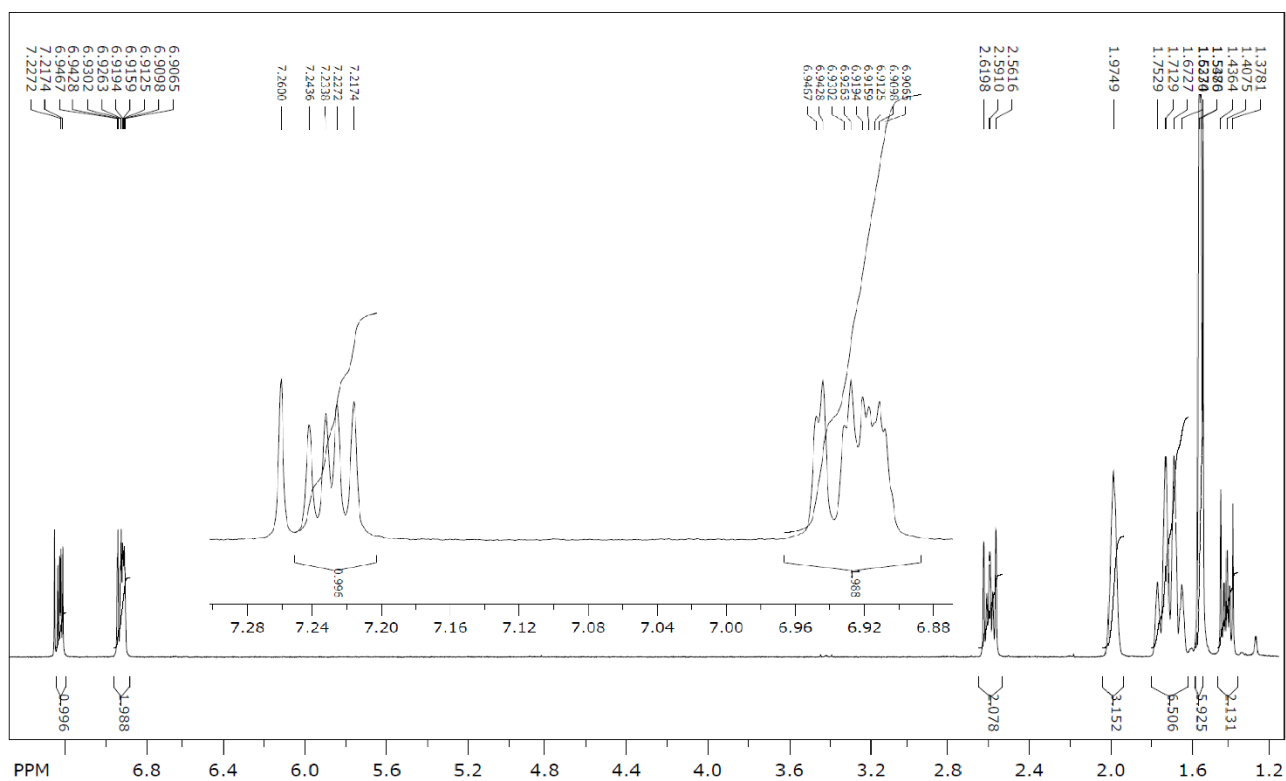
Obrázek 16: GC-MS spektrum pomocí DEP sondy látky B/3068



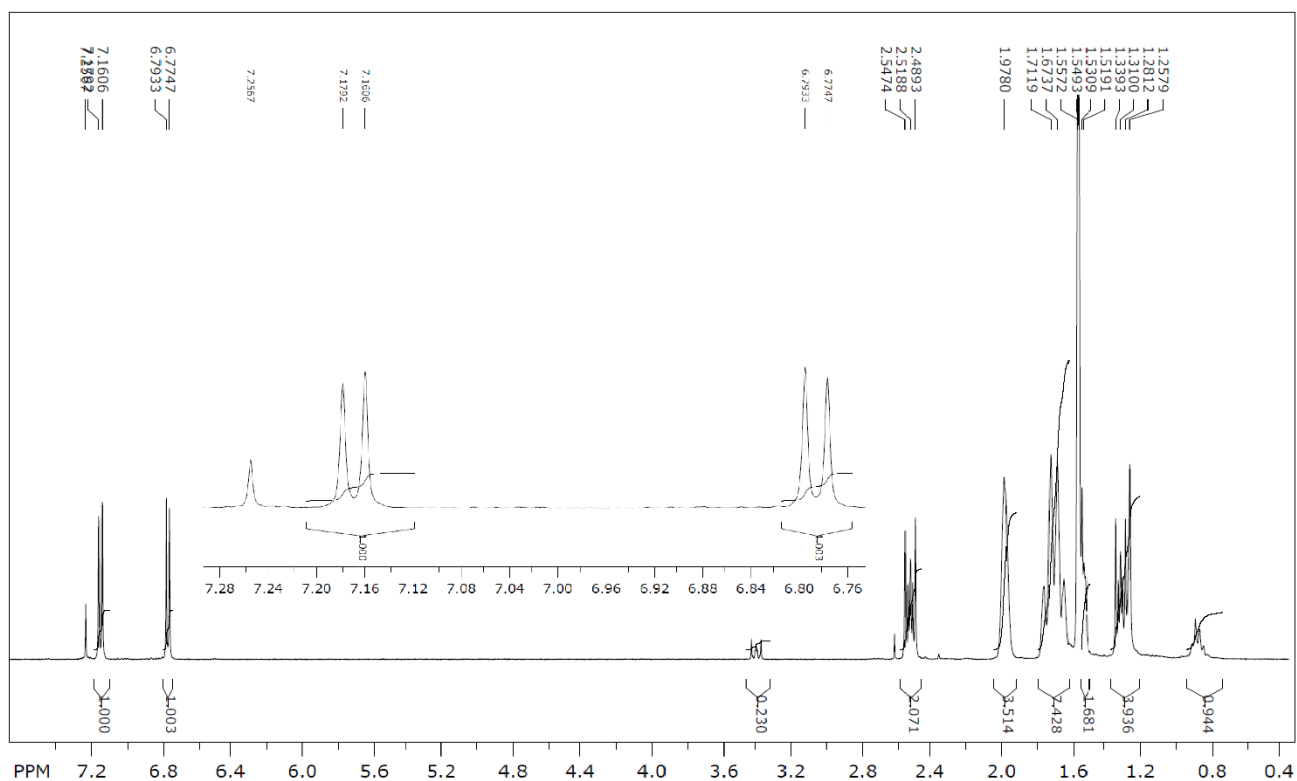
JK150313-2 #630 RT: 10.61 AV: 1 SB: 727 6.78-10.58 , 10.64-12.05 NL: 4.25E6
T: + c Full ms [60.00-400.00]



Obrázek 17: GC-MS spektrum látky B/3074



Obrázek 18: NMR spektrum látky B/3068



Obrázek 19: NMR spektrum látky B/3074

